

Zur Reaktion von Metallcarbonylen mit substituierten Aromaten und cyclischen Olefinen

von

WALTER FRÖHLICH

1961

Zur Reaktion von Metallcarbonylen mit substituierten
Aromaten und cyclischen Olefinen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Walter Fröhlich
aus
Fischach bei Augsburg
Oktober 1960



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. E.O. Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Januar 1961

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1957 bis Oktober 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Professor Dr. E.O. Fischer durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E.O. Fischer, möchte ich an dieser Stelle für die vielen wertvollen Anregungen, für die stets herzliche Art der Zusammenarbeit und für die immer freundliche und persönliche Anteilnahme danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg bin ich für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln zu besonderem Dank verpflichtet.

Meinen Kollegen Dipl.chem. R.D. Fischer und Dipl.chem. K. Fichtel sei herzlicher Dank ausgesprochen für ihre Hilfe bei den Messungen und Interpretationen der IR- bzw. Dipolmessungen.

Herrn Dipl.Phys. H.G. Olf und Herrn cand.phys. A. Sepp danke ich für die Ausführung der magnetischen Untersuchungen.

d) Verdrängungsreaktionen am Cyclopentadienyl-	
cobalt-dicarbonyl	71

G) Experimenteller Teil	74
1) Chromhexacarbonyl	74
2) Tricarbonyl-chrom-(O)benzoesäuremethylester	75
3) Verseifung des Esters zur Tricarbonyl-chrom-(O)-benzoesäure	77
4) Potentiometrische Titration von C_6H_5COOH und $(OC)_3CrC_6H_5COOH$	77
5) Reduktion des Esters zum Tricarbonyl-chrom-(O)-benzylalkohol	81
6) Umsetzung von $Cr(CO)_6$ mit Benzdimethylacetal	82
7) Umsetzung von $Cr(CO)_6$ mit Benzoesäurenitril	82
8) Tricarbonyl-chrom-(O)-anisol	82
9) Tricarbonyl-chrom-(O)-fluorbenzol	83
10) Umsetzung von $(OC)_3CrC_6H_5F$ mit LiC_6H_5	83
11) Cyclooctadien-(1,5)-molybdän-(O)-tetracarbonyl ..	84
12) Cyclooctadien-(1,5)-chrom-(O)-tetracarbonyl	85
13) Cyclooctadien-(1,5)-wolfram-(O)-tetracarbonyl ...	85
14) Umsetzung von $(1,5)-C_8H_{12}Mo(CO)_4$ mit C_6H_8	86
15) Umsetzung von Piperylen mit $Mo(CO)_6$	86
16) o-Xylol-chrom-(O)-tricarbonyl aus Cyclooctadien-(1,5) und $Cr(CO)_6$	86
17) Umwandlungsversuch von $(1,5)-C_8H_{12}Cr(CO)_4$ in o-Xylol-chrom-(O)-tricarbonyl	87
18) Umsetzung von Cyclooctatrien mit $Cr(CO)_6$	87
19) Umsetzung von Cyclooctatetraen mit $Cr(CO)_6$	88
20) Cyclooctadien-(1,5)-eisen-(O)-tricarbonyl	88
21) Basenreaktion von $(1,5)-C_8H_{12}Fe(CO)_3$	90
22) Umsetzung von $(1,5)-C_8H_{12}Fe(CO)_3$ mit Triphenylphosphin	91
23) Reaktion von $(1,5)-C_8H_{12}$ mit $Co_2(CO)_8$	91
24) Cyclododekatrien-(1,5,9)-Fe-(O)-tricarbonyl	91
25) Versuch zur katalytischen Hydrierung von $(1,5,9)-C_{12}H_{18}Fe(CO)_3$	93
26) Umsetzung von $(1,5,9)-C_{12}H_{18}$ mit $Cr(CO)_6$	94
27) Experimentelle Bestimmung der Dipolmomente von $(1,5)-C_8H_{12}Fe(CO)_3$ und $(1,5,9)-C_{12}H_{18}Fe(CO)_3$	94

28) Darstellung von Cycloheptadien-(1,3) durch Reduktion mit Li in flüssigem Ammoniak	98
29) Cycloheptatrien-molybdän-(0)-tricarbonyl aus Cycloheptadien-(1,3) und $\text{Mo}(\text{CO})_6$	98
30) Cycloheptadien-eisen-(1,3)-(0)-tricarbonyl	99
31) Umsetzung von Cycloheptadien-(1,3) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$..	100
32) Umsetzung von Cycloheptatrien-(1,3,5) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	100
33) Benzol-chrom-(0)-tricarbonyl aus Cyclohexadien-(1,3) und $\text{Cr}(\text{CO})_6$	101
34) Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit Benzoesäuremethylester	102
35) Di-cyclohexadien-(1,3)-molybdän-(0)-dicarbonyl ..	102
36) Umsetzung von Cyclohexadien-(1,3) mit $\text{W}(\text{CO})_6$	103
37) Cyclohexadien-(1,3)-cobalt-(0)-dicarbonyl	103
38) Versuch zur Jodierung von (1,3)- $\text{C}_6\text{H}_8\text{Co}(\text{CO})_2$	105
39) Versuche zur Nitrosierung von (1,3)- $\text{C}_6\text{H}_8\text{Co}(\text{CO})_2$..	105
40) Umsetzung von (1,3)- $\text{C}_6\text{H}_8\text{Co}(\text{CO})_2$ mit Na	106
41) Hydrierversuch von (1,3)- $\text{C}_6\text{H}_8\text{Co}(\text{CO})_2$ mit H_2	107
42) Darstellung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	107
43) Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit (1,3)- C_6H_8	108
44) Cyclopentadienyl-cobalt-(0)-dicarbonyl	108
45) Cyclopentadienyl-cobalt-(0)-cyclohexadien-(1,3) ..	109
46) Cyclopentadienyl-cobalt-(0)-dimethylbutadien-(2,3)	109
Zusammenfassung	111
Literaturverzeichnis	113

A. E i n l e i t u n g

Seit der Entdeckung des Ferrocens $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ¹⁾ im Jahre 1951 hat das System der Metallcyclopentadienyle einen schnellen und bereits sehr umfassenden Ausbau erfahren. Dank dem großen Interesse, das diesem noch jungen Gebiet der 5-Ring-Aromatenkomplexe in den letzten Jahren entgegengebracht wurde, ist die präparative Darstellung der Verbindungsklasse heute bereits weitgehend abgeschlossen.

Zu einem überraschenden Ergebnis führte in letzter Zeit der Versuch, bei den Übergangselementen in der 8. Nebengruppe noch vorhandene Lücken in diesem System zu schließen. So sind dort die Ferrocenhomologen, Ruthenocen ²⁾ und Osmocen ³⁾ als stabile, diamagnetische, edelgaskonfigurierte Durchdringungskomplexe wohl bekannt. Auch die kationischen, isoelektronischen Verbindungen $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ ⁴⁾, $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ und $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ ⁵⁾ erwiesen sich als äusserst beständig. Dagegen entstand bei Anwendung der allgemein gebräuchlichen Darstellungsmethode für 5-Ring-Komplexe aus Metallhalogeniden und Natriumcyclopentadienyl bei starkem Überschuß des letzteren beim Rhodium das luftbeständige, bisher noch unbekannte Cyclopentadienyl-cyclopentadien-rhodium (I) $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$. Ein Produkt gleicher Zusammensetzung ergab auch das höher homologe Iridium ⁶⁾.

Ein ähnlicher Verbindungstyp mit einem cyclischen Dien als Komplexligand war schon vor einiger Zeit im Cyclopentadienyl-rhodium(I)-cyclooctadien-(1,5) $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_8\text{H}_{12}$ bekannt geworden ⁷⁾.

Auch in dem seither in unserem Arbeitskreis aufgefundenen $C_5H_5NiC_5H_7$ liegt eine Substanz recht nahe verwandten Bautyps vor ⁸⁾.

Mittels der völlig neuartigen Methode der $AlCl_3$ -katalysierten Reaktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Schwermetallhalogeniden unter gleichzeitiger Reduktion mit Al war es 1955 erstmals gelungen, im Di-benzol-chrom(0) $Cr(C_6H_6)_2$ ⁹⁾ den Grundtyp eines Durchdringungs-komplexes eines Übergangsmetalls mit ungeladenen Sechsring-aromaten als Liganden darzustellen. Zur Bindung zwischen Metall und Ring liegt, ähnlich wie beim Ferrocen, die Vorstellung nahe, daß durch eine Einbeziehung, diesmal der je drei π -Elektronenpaare der beiden Benzolliganden, in annähernd oktaedrisch gerichteten Kovalenzen das zentrale $Cr(0)$ Kryptonkonfiguration erreicht. Wenn auch in der Folgezeit zahlreiche weitere Di-aromaten-verbindungen von Metallen der 5. - 8. Nebengruppe dargestellt werden konnten, so blieb diese Synthese doch auf die Alkyl- bzw. Aryl-derivate des Benzols beschränkt.

Für die Entwicklung auf dem Gebiet der Aromatenkomplexe war es deshalb ein bedeutender Fortschritt, als in der direkten ohne Katalysator verlaufenden Umsetzung von Metallhexacarbonylen mit Benzol und zahlreichen seiner Derivate mit nunmehr auch funktionellen Gruppen eine weithin anwendbare Methode zur Darstellung gemischter Sechsring-aromaten-metall-tricarbonyle gefunden werden konnte ¹⁰⁾. Zweikernige und einkernige Cyclopentadienyl-metall-carbonyle $[C_5H_5W(CO)_3]_2$ ¹¹⁾ oder $C_5H_5V(CO)_4$ ¹²⁾ waren demgegenüber schon länger bekannt.

Für die vielseitige Anwendungsmöglichkeit dieses neuartigen Reaktionstyps ist es kennzeichnend, daß hierbei außer den Alkylderivaten des Benzols ¹³⁾ in letzter Zeit auch höher kondensierte carbocyclische Ringe, wie etwa Naphthalin ¹⁴⁾, Anthracen, Chrysen ¹⁵⁾, ferner auch gemischte 5- und 6-Ring-Systeme, wie Inden oder Fluoren ¹⁶⁾ ihre Fähigkeit zur π -Komplexbildung mit Metallcarbonylen der 6. Nebengruppe bewiesen. Auch an einem aromatischen Heterocyclus konnte man mittels derselben erstmals die Komplexbildung über alle π -Elektronen durch die Darstellung von $C_4H_4SCr(CO)_3$ ¹⁷⁾ aus $Cr(CO)_6$ und C_4H_4S nachweisen. Insbesondere war es auch möglich, das benzolähnliche Pyridin, das vermöge seines zusätzlich einsamen Elektronenpaares am Stickstoff bereits einen vorzüglichen klassischen Komplexliganden darstellt, in eine Verbindung überzuführen, in der der Heteroring wiederum mit seinem vollen π -Elektronensex-tett an das zentrale Metallatom gebunden ist. So wurde zunächst aus der Reaktion von $Cr(CO)_6$ mit N-Methylpyridinium-jodid salzartiges $[C_5H_5NCH_3]^+[JCr(CO)_5]^-$ erhalten, aus dem bei Pyrolyse dann das rote sublimierbare $CH_3C_5H_4NCr(CO)_3$ ¹⁸⁾ entstand.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten nun zunächst einige Benzolderivate mit einsamen Elektronenpaaren in der funktionellen Gruppe auf ihre Fähigkeit zur π -Komplexbildung hin untersucht werden. War doch hierbei die Möglichkeit geboten, die Grenzen der neu aufgefundenen Synthesemethode für 6-Ringaromaten-metall-tricarbonyle näher kennen zu lernen und aus Reaktionen und Eigenschaften

der erhofften neuen Komplexe zugleich auch weitere Rückschlüsse für die Bindungsverhältnisse gewinnen zu können. Die bei dieser Verbindungsklasse in ihren vielseitigen Ringvariationen erwiesene stabilisierende Wirkung der vorhandenen CO-Liganden sowie die Tatsache, daß selbst nicht mehr aromatische Ring-triene, wie Cycloheptatrien, und ganz allgemein aliphatische und cyclische Polyolefine zu einer ganz entsprechenden Reaktion mit Metallcarbonylen neigen, waren des weiteren Veranlassung, zu der noch weithin unerforschten Komplexchemie cyclischer Diolefine einen Beitrag zu leisten.

Überraschenderweise führte dann von diesem noch jungen Arbeitsgebiet der bei Carbonylen naturgemäß nur mehr zweifach koordinativ bindenden Diolefine ein Weg zurück zu einigen schon seit geraumer Zeit bekannten Vertretern der Aromaten-metall-tricarbonyle.

B. Allgemeiner Teil

I. Überblick über Substitutionsmöglichkeiten und Derivate komplexer 5- und 6-Ringe

Seit der Erkenntnis des aromatischen Charakters des Ferrocens, wie er erstmalig von R.B. Woodward und Mitarbeitern ¹⁹⁾ in der Anwendbarkeit von Friedel-Crafts-Acylierungen bewiesen wurde, ist eine Fülle von Reaktionen an dieser Verbindung aufgefunden worden. Seinem auffallend benzolähnlichen Reaktionsvermögen verdankt das Ferrocen auch seinen Namen. In der Folgezeit konnte eine Vielzahl der in der organischen Aromatenchemie üblichen Substitutionen am $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ durchgeführt werden. So seien hier etwa die Merkurierung ²⁰⁾ und der unter N_2 -Abspaltung verlaufende Angriff von Diazoniumsalzen ²¹⁾, ferner die das aromatische Verhalten des Benzols noch übersteigende Metallierbarkeit mittels Butyllithium ²²⁾ erwähnt. Unter schonender Reaktionsführung ist neuerdings auch die Nitrierung des 5-Ring-Komplexes gelungen ²³⁾. Auch die höheren Homologen des Ferrocens, Ruthenocen und Osmocen, zeigen ein ähnliches aromatisches Verhalten ²⁴⁾. Ringsubstitutionen konnten erstmals des weiteren in unserem Arbeitskreis mit Erfolg an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ²⁵⁾ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ ²⁶⁾ durchgeführt werden. Interessanterweise ist selbst eine Verbindung wie $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ noch substituierenden Angriffen zugänglich, in der die Gegenseite des Rings neben zwei CO-Gruppen als weiteren sehr stabilen Komplexliganden den Nitrosylrest aufweist ²⁷⁾.

Substitutionsversuche an zweikernigen Metallaromatenkomplexen, die zur Auffüllung ihrer Elektronenschalen zusätzlich eine Metall-metall-bindung eingehen, wie etwa $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ blieben demgegenüber bisher erfolglos ²⁸⁾.

Im Gegensatz zu dem ausgeprägt aromatischen Substitutionsverhalten des formal einfach negativen 5-Rings im Ferrocen sind die Benzolringe im Dibenzol-chrom völlig inaktiv ²⁹⁾. Die zuerst zur Darstellung dieser Verbindung angewandte katalytische Methode läßt sich außer auf Benzol, bei dem eine fast quantitative Umsetzung am Rückfluß durch großen AlCl_3 -Überschuss und Spurenzusatz von Mesitylen als Schrittmacher der Reaktion erreicht wird, mit Erfolg nur noch auf Alkyl- und Arylderivate desselben anwenden. Grignardreaktionen von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ mit CrCl_3 und anschließende Reduktionen führen in sehr geringer Ausbeute ebenfalls nur zu Benzol-diphenyl-chrom, Bis-diphenyl-chrom und etwas Dibenzol-chrom ³⁰⁾.

Für die Struktur des zunächst in der Literatur als π -Komplex beschriebenen Di-benzoat-molybdäns wird neuerdings eine Sauerstoffbrückenbindung des RCOO -Restes an das Zentralatom angenommen. Verbindungen gleichen Aufbaues erhält man auch durch die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit aliphatischen Carbonsäuren ³¹⁾.

Dem Di-benzol-chrom analog gebaute methylsubstituierte neutrale wie positiv geladene π -Aromatenkomplexe sind in den Nebengruppen von Vanadin bis Kobalt bekannt geworden ³²⁾.

Die einzige bis vor kurzem bekannte Möglichkeit, mit funktionellen Gruppen in großer Variationsbreite substituierte 6-Ring-aromaten-metall-komplexe zu erhalten, bestand in der von K.Öfele und anderen aufgefundenen Reaktion von Metallcarbonylen der 6. Nebengruppe mit Aromaten, die im Sinne des allgemeinen Schemas



ohne Katalysator verläuft und zu gemischten Aromaten-metall-tricarbonylen führt ¹⁰⁾.

Diese Methode wurde rasch auf die verschiedensten Benzolderivate angewandt. Gerade substituierte Aromaten beanspruchen wegen des Einflusses des Substituenten auf das π -Elektronensextett des Ringes und damit auf die mögliche Komplexbindung an Metalle erhebliches Interesse. So sind die Anilin- und Phenolderivate des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bereits eingehender untersucht ¹⁴⁾.

In jüngerer Zeit konnte eine Friedel-Crafts-Acylierung am Benzol-chrom-tricarbonyl ebenfalls mit Erfolg durchgeführt werden ³³⁾. Es bleibt jedoch abzuwarten, ob Benzol-chrom-tricarbonyl ähnlich umfangreichen Substitutions- und Kondensationsreaktionen zugänglich ist, wie Ferrocen bzw. Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl.

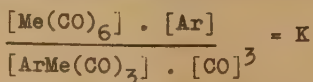
II. 6-Ring-aromaten-metall-tricarbonyle

1) Tricarbonyl-chrom-(0)-benzoesäuremethylester

Darstellung:

Gemäß der Bindungsvorstellung, daß die π -Elektronen des Aromaten in die Metallorbitale des Zentralatoms mit einbezogen werden, war zu erwarten, daß Substituenten zweiter Ordnung infolge ihrer positivierenden Wirkung auf den Ring die Austauschreaktion mit den Carbonylgruppen erschweren würden. Dies bestätigte sich am Benzoesäuremethylester. Bombenrohrversuche mit wechselndem Einsatz an $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ brachten im Gegensatz zu den schon früher auf dieselbe Weise dargestellten Anilin- und Phenolderivaten unter vergleichbaren Bedingungen nur eine äußerst geringe Ausbeute. So konnten beim Erhitzen des Esters mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im Einschlußrohr auf 220° selbst nach fünfmaligem Entfernen des abgespaltenen, den Reaktionsfortgang als Gleichgewichtskomponente störenden CO nur etwa 8% an gesuchtem Tricarbonyl-chrom-benzoesäureester erhalten werden.

Im Laufe unserer Arbeit ergab sich, daß hier eine typische Gleichgewichtsreaktion nach dem allgemeinen Schema



vorliegt, die vor allem bei kontinuierlicher Entfernung des abgespaltenen CO unter beträchtlicher Ausbeutesteigerung reagiert. Unabhängig vom eigenen Arbeitskreis fand auch

Whiting¹⁰⁾, daß bei geeigneten hochsiedenden Aromaten durch einfaches Erhitzen am Rückfluß die Ausbeute sich wesentlich steigern läßt. Bei zu niedriger Siedetemperatur des Aromaten ($\sim 130^\circ$) ist allerdings das Arbeiten im geschlossenen System nicht zu umgehen. Mehrmaliges Unterbrechen und Abpumpen des entstandenen CO verhelfen dann zu besseren Ergebnissen.

Überraschend war für uns die Beobachtung, daß bereits kurz nach Erreichung der Siedetemperatur des Esters spontan eine lebhafte CO-Entwicklung einsetzt.

Durch mehrmaliges Zurückführen des hochsublimierten $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in die flüssige eigentliche Reaktionsphase läßt sich nach etwa zehnstündigem Erhitzen eine praktisch quantitative Umsetzung erzielen. Nach Abzug des Lösungsmittels erhält man bei der Sublimation im Hochvakuum bei etwa $80-90^\circ$ die reine Verbindung $(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3)$ in Ausbeuten bis zu 65%.

Eigenschaften:

Tricarbonyl-chrom(O)-benzoesäuremethylester ist vorzüglich löslich in organischen Solvenzien, wie Benzol, Äther, Aceton, Petroläther. Bei Luftzutritt erfolgt rasch Zersetzung der orangegelben Lösung unter Ausflockung eines grünen Niederschlages.

Die Verbindung ist thermisch sehr stabil und zersetzt sich erst ab 200° unter Abscheidung eines Metallspiegels und Rückbildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Für die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode wurde ein Kryoskop mit Schliffthermometer und elektromagnetischem Platinrührer verwendet, das die Einführung der Substanz und des Lösungsmittels im N_2 -Gegenstrom gestattete. Es fand sich in Benzol monomere Löslichkeit entsprechend einem Mgw. von 275 (ber. 272,2).

Wichtig für Aussagen über die Elektronenverteilung in Komplexen wie $C_6H_6Cr(CO)_3$ und seinen Derivaten sind nun Änderungen des Dipolmoments durch Einführung funktioneller Gruppen am Benzol. Mit einer einzigen Methylgruppe bekommt man etwa in Benzol eine eindeutige Erhöhung von 4,92 auf 5,20 D. bei $CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$, was einer verstärkten Positivierung des Ringes zuzuschreiben sein dürfte. Weitere Methylgruppen am Benzolring, wie sie etwa beim 1,2,4,5,6-(CH_3) $_4C_6H_2Cr(CO)_3$ mit einem Moment von 5,99 D. oder beim $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$ mit 6,30 D. vorliegen, vergrößern diesen Effekt ³⁴). Diese Erscheinung läßt sich zwanglos erklären mit dem zunehmenden "Elektronendruck" der Methylgruppen auf das Ring-Elektronensextett. Infolge der induktiven Wirkung der CH_3 -Reste wird das Übergreifen der π -Elektronen auf das Zentralmetall verstärkt; dementsprechend werden auch die 3 CO-Gruppen höher negativiert. Die gleiche Aussage gilt auch für die Aminogruppe als einem weiteren Vertreter der Substitutionsklasse erster Ordnung. So wurden bei $C_6H_5NH_2Cr(CO)_3$ in Benzol 5,40 D. gemessen.

In Übereinstimmung mit zahlreichen weiteren Messergebnissen an anderen verschieden substituierten Tri-carbonyl-chrom-aromaten-komplexen ergibt sich, daß bei

positivierenden Substituenten im Vergleich zu $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ das Dipolmoment kleiner wird, d.h. die durch die π -Komplexbildung bedingte Polarität zwischen dem negativ aufgeladenen Metall und dem positiven Ring wird verkleinert.

So wurde das Moment von $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ in Benzol zu $4,47 \pm 0,05$ D. bestimmt.

Eine Untersuchung des magnetischen Verhaltens dieser Verbindung bestätigte mit molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ\text{K}} = (-123 \pm 5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{190^\circ\text{K}} = (-119 \pm 5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = (-101 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

den erwarteten Diamagnetismus.

Die Verbindung muß demnach als Durchdringungskomplex angesprochen werden, bei welchem ein $\text{Cr}(\text{O})$ als Zentralatom durch paarweise Einbeziehung der 6 π -Elektronen des Ringes sowie durch die drei einsamen Elektronenpaare der CO-Liganden Kryptonstruktur erreichen dürfte. Die Besetzungsverhältnisse sind beistehend wiedergegeben (Abb.1).

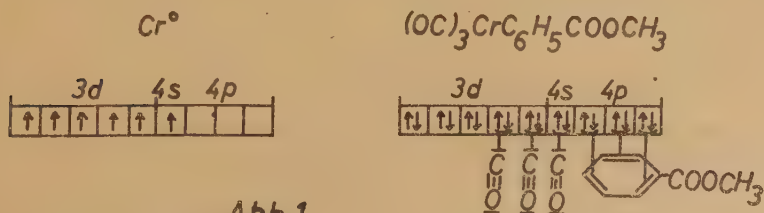


Abb.1

Reaktionsmechanismus



bei erhöhter Reaktionstemperatur

ein. In Lösung hingegen findet nur eine Austauschreaktion des komplex gebundenen Aromaten mit Benzolderivaten nach der allgemeinen Gleichung



statt, wie Natta und Mitarbeiter an vielen Beispielen zeigen konnten ³⁵⁾.

Ein weiterer Grund, der gegen den Radikalmechanismus bei der CO-Abspaltung spricht, ist darin zu sehen, daß sich der Austausch von drei CO-Liganden durch einen Aromaten bisher nur bei den Hexacarbonylen der 6.Nebengruppe durchführen liess. Grundsätzlich wäre hinsichtlich der Aufrechterhaltung der Koordinationszahl und maximalen Auffüllung der Metallorbitals auch bei anderen Carbonylen eine Substitution von drei CO-Liganden durch einen aromatischen Ring vorstellbar. Die in großer Zahl und unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen durchgeführten Versuche brachten jedoch z.B. bei den Eisencarbonylen kein greifbares Ergebnis ³⁶⁾.

Für die ohne Katalysator sich vollziehende Auflagerung von 6-Ring-Aromaten, die mit einer wesentlichen Ausbeutesteigerung bei ständigem Entzug des bei der Reaktion gebildeten CO aus dem Gleichgewicht verbunden ist, scheint nach allen Erfahrungen nach Art einer Walden-Umkehr ein $\text{S}_{\text{N}2}$ -Mechanismus wahrscheinlich zu sein.

Durch Angriff des Aromanten auf eine der durch drei CO-Liganden gebildeten Oktaederflächen des Carbonyls findet eine Lockerung und schließliche Eliminierung der

gegenüberliegenden drei CO-Gruppen statt. Die π -Elektronen des Aromaten greifen mit dem Fortschreiten dieses Vorganges gleichzeitig unter vermutlich sich ausbildender Paarung am Metallatom kovalent bindend an, bis schliesslich drei koordinative Kovalenzen vorliegen. Damit gekoppelt gehen die zunächst dem Benzol zugewandten drei CO-Liganden in die freiwerdenden drei Gegenpositionen über (Abb.3).

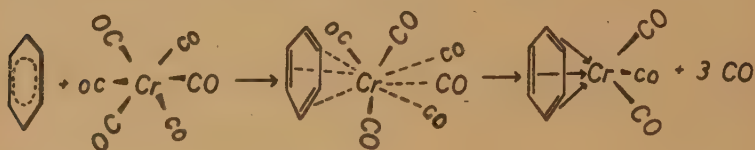


Abb. 3

Für die präparative Ausgestaltung der Reaktion konnten am Beispiel des Benzoesäuremethylesters wertvolle Erfahrungen gewonnen werden. So ist beim Kochen am Rückfluß unbedingter O_2 -Anschluß erforderlich, da sonst, wie es auch später bei $(OC)_3CrC_6H_5OCH_3$ zu beobachten war, erhebliche Zersetzung unter Grünfärbung der Lösung eintritt. Beim Arbeiten im Bombenrohr ist hohe Temperatur bis nahe am Zersetzungspunkt des Carbonyls sowie ein großer Überschuss des eingesetzten Aromaten von Vorteil. .

a) Verseifung des Esters zur Tricarbonyl-chrom-(O)-benzoesäure

Darstellung:

Entsprechend der Einbeziehung der π -Elektronen des Aromaten in die Elektronenschale des zentralen

Metallatoms stand zu erwarten, daß infolge eines induktiven Effektes die Säurestärke der komplex gebundenen Benzoesäure gegenüber der freien Säure vergrößert werden würde. Zur Klärung dieser Frage wurde daher versucht, nachdem $(OC)_3CrC_6H_5COOCH_3$ in verhältnismässig guter Ausbeute im Bombenrohr erhalten werden konnte, auch die freie Benzoesäure mit dem Carbonyl umzusetzen. Diese Versuche verliefen jedoch erfolglos. Möglicherweise spielt der positivierende Effekt der $-COOH$ -Gruppe dabei eine hindernde Rolle.

Man erhält beim Erhitzen von C_6H_5COOH mit $Cr(CO)_6$ im Einschlußrohr eine grüne Schmelze, aus der sich beim Sublimieren keinerlei $(OC)_3CrC_6H_5COOH$ isolieren läßt. Auch ein Auflösen von C_6H_5COOH in Dekalin hatte nicht den gewünschten Erfolg.

Erst die Verseifung des zuvor beschriebenen $(OC)_3CrC_6H_5COOCH_3$ mit methylalkoholischem Alkali führte zum Ziel. Eine wässrig alkalische Lösung erwies sich als nicht so geeignet, da sich hier infolge der höheren Verseifungstemperatur schon erhebliche Mengen an freiem Benzoat bilden. Eventuell nicht verseifter Ester läßt sich als Vorlauf bei 90° während der Sublimation leicht abtrennen, da die gebildete Carbonsäure erst zwischen $150-170^\circ$ rasch absublimiert.

Eigenschaften:

$(OC)_3CrC_6H_5COOH$ ist in polaren Lösungsmitteln, wie Äther, Dioxan, gut löslich, wenig dagegen in Benzol und

überhaupt nicht in Wasser. Die roten Kristalle lösen sich unter Farbumschlag nach Gelb in wässrigen Alkalien. Die verhältnismässig hohe erforderliche Sublimationstemperatur von etwa 200° läßt eine Dimerisierung des Säuremoleküls vermuten. Die Molgewichtsbestimmung in Dioxan zeigte monomere Löslichkeit, die jedoch durch den stark polaren Charakter des Äthers bedingt sein könnte.

b) p_K -Bestimmung von Tricarbonyl-chrom-(O)-benzoesäure

Da die komplex gebundene Säure unlöslich in Wasser war, wurde die potentiometrische Titration unter Verwendung einer Glaselektrode in 41%iger N_2 -gesättigter äthylalkoholischer Lösung vorgenommen. Dabei war zu berücksichtigen, daß durch Zuführung anderer Lösungsmittel, wie etwa Alkohol zu Wasser, die Dissoziationskonstante des zu messenden Protolyten wesentlich beeinflusst wird.

So erhöht sich z.B. der p_K -Wert der Essigsäure in 50%iger alkoholischer Lösung von 4,57 auf 5,68, in 90%iger alkoholischer Lösung auf 7,1. Dies zeigt, daß die Fähigkeit der Säure, Protonen abzuspalten, in alkoholischer Lösung stark zurückgeht. Es mußte deshalb der p_K -Wert der freien Benzoesäure in genau demselben Medium gemessen werden, um eine gesicherte Vergleichsmöglichkeit für eine Aciditätsverschiebung zu bekommen.

Bei der Titration der komplex gebundenen Säure trat eine unerwartete Schwierigkeit auf. Während der potentiometrischen Titration mit $n/10$ NaOH änderte sich die H -Ionenkonzentration im p_H -Bereich von 6 - 9 ständig. Es

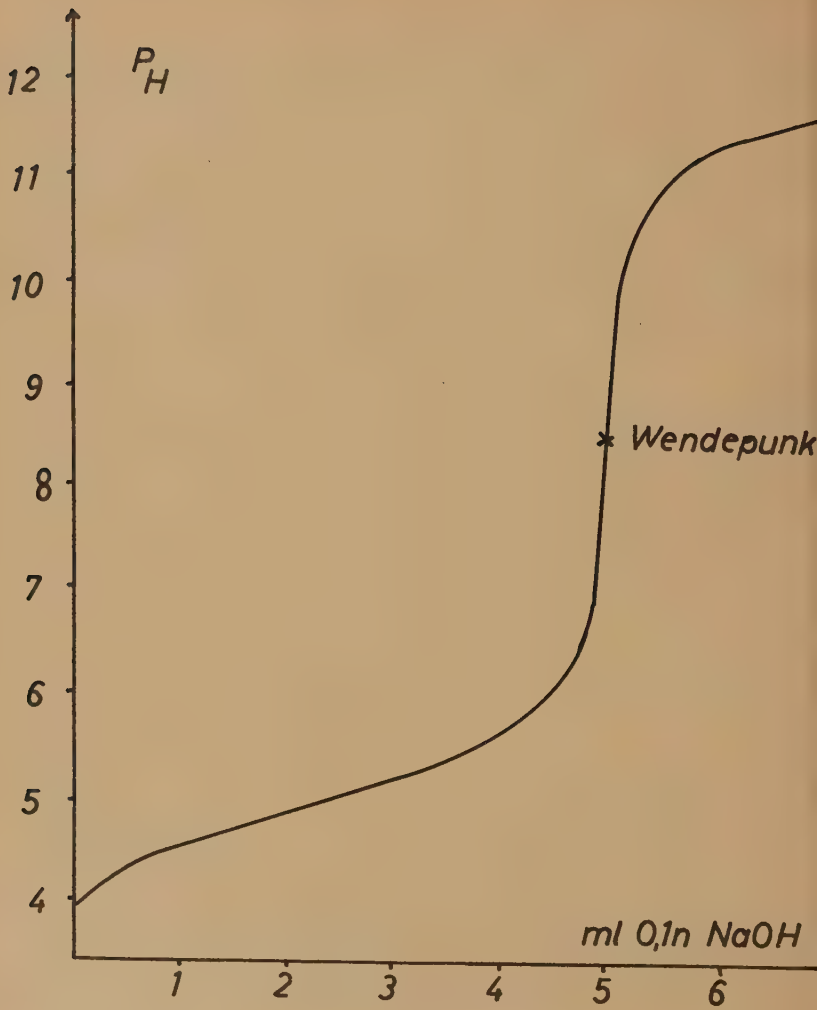
trat im Lauf einiger Stunden bei gegebenem Laugenzusatz eine allmähliche Abnahme des p_H -Wertes verbunden mit einer Trübung der Lösung ein. Auch bei sorgfältigster N_2 -Füllung des Titrationsgefäßes und N_2 -Sättigung des Lösungsmittels wurde stets wieder dieselbe Erscheinung beobachtet. Vermutlich erfolgt im Untersuchungsmedium eine langsame Hydrolyse von $(OC)_3CrC_6H_5COOH$ zu primär nullwertigem, alsbald weiter reagierendem Metall und freier Benzoesäure.

Es wurde deshalb der sich durch Zugabe einer gewissen Menge NaOH einstellende p_H -Wert jeweils nach 5 Min. potentiometrisch gemessen und in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge NaOH in ein Diagramm eingetragen. Dabei wurden die in Abb.4 und 5 dargestellten Kurven erhalten.

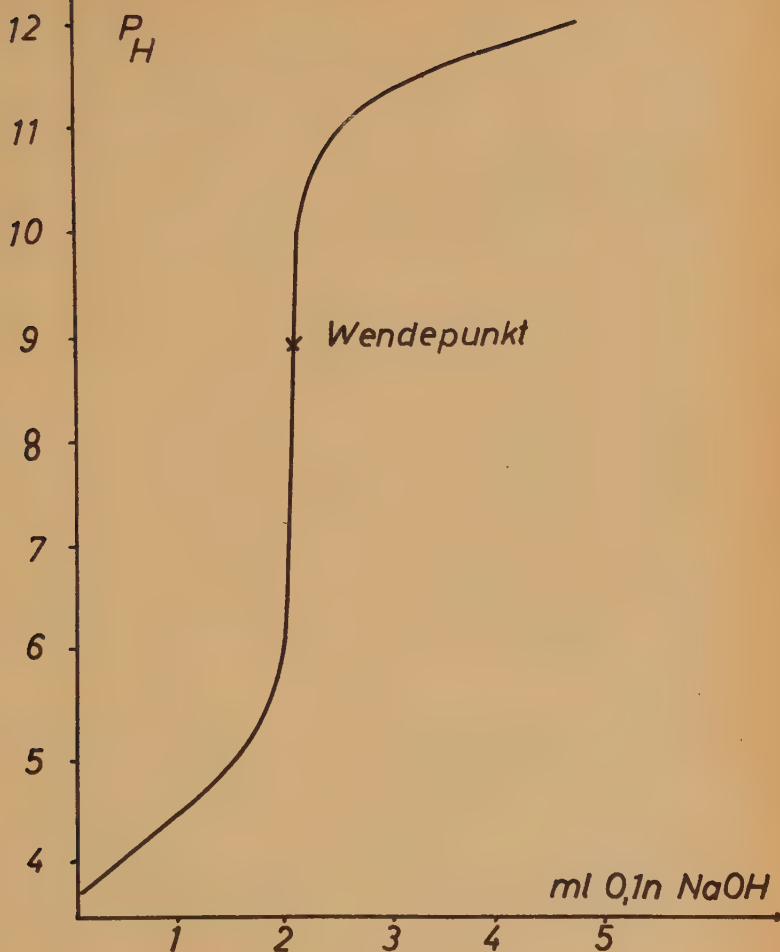
Zur Berechnung wurde nicht die eingewogene Menge Carbonsäure, sondern die titrierte eingesetzt.

Die Dissoziationskonstante der freien Benzoesäure in wässriger Lösung beträgt $6,67 \cdot 10^{-5}$, entsprechend einem p_K -Wert von 4,18.

Die gemessene Dissoziationskonstante der C_6H_5COOH in 41%iger alkoholischer Lösung fand sich zu $6,93 \cdot 10^{-6}$, entsprechend einem p_K -Wert von 5,16, während für $(OC)_3CrC_6H_5COOH$ eine solche von $3,05 \cdot 10^{-5}$ bzw. ein p_K -Wert von 4,52 bestimmt wurde.



Titrationsskurve v. Benzoesäure
in 41% äthylalkoholischer Lösung



Titrationsskurve v. Benzoesäure-chrom-tricarbonyl
in 41% äthylalkoholischer Lösung.

Damit erweist sich in Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung die komplex gebundene Säure als etwa 4,4mal saurer wie die freie Säure. Allerdings tritt die Aciditätssteigerung nicht so deutlich in Erscheinung, wie bei $(OC)_3CrC_6H_5OH$, bei dem im Vergleich zu C_6H_5OH ein Unterschied von annähernd 3 p_K -Einheiten gefunden wurde.

Diese verschieden große Zunahme der Säurestärke von C_6H_5OH und C_6H_5COOH bei der π -Komplexbildung ist wohl begründet durch den induktiven und mesomeren Effekt der Substituenten. Die Erhöhung des Dipolmomentes von $(OC)_3CrC_6H_5OH$ im Vergleich zu $(OC)_3CrC_6H_6$ bedeutet, daß auch die OH-Gruppe durch ihren mesomeren Effekt an der negativen Aufladung des zentralen Metallatoms und der CO-Liganden mitbeteiligt ist, daher an Elektronen verarmt und somit eine Ablösung ihres H-Atoms stark erleichtert wird.

Unter der Annahme einer elektronischen Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen des Ringes und den Valenzelektronen des "Me-C-O" Bindungssystems macht sich der primär elektronenanziehende Effekt der COOH-Gruppe in einer weniger leicht erfolgenden Ablösung des Protons gegenüber dem Phenolsystem bemerkbar.

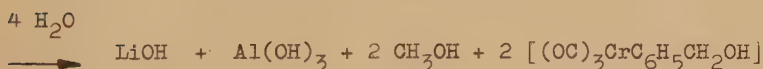
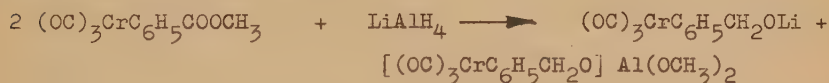
c) Reduktion des Esters zum Tricarbonyl-chrom-(O)-benzylalkohol

Nachdem eine Verseifung des gut zugänglichen und auch stabilen Esters gelungen war, lag es nahe, auch noch weitere Reaktionen an ihm durchzuführen. Man konnte vor allem er-

warten, daß eine reduzierende Reaktion, unter verhältnismäßig schonenden Bedingungen ausgeführt, zum Erfolg führen würde.

Zu diesem Zweck wurden mehrmals Proben einer Reduktion mit Lithiumalanat unterworfen. Nach Hydrolyse und Sublimation liessen sich äusserst geringe Mengen gelber Kristalle vom Schmelzpunkt $83 - 84^{\circ}$ erhalten. Sie reichten für eine analytische Untersuchung nicht aus. Ein Vergleich der IR-Spektren des Esters und dieses Reduktionsproduktes zeigt jedoch immerhin eindeutig, daß zwei verschiedene Molekulararten vorlagen. Die für den Ester typische Doppelschwingungsbande bei 1715 cm^{-1} war im Reaktionsprodukt ausgelöscht.

Die Entstehung von, nach



entstandenem Tricarbonyl-carom-benzylalkohol ist daher sehr wahrscheinlich.

Die IR-Spektren der beiden Verbindungen sind nachstehend wiedergegeben (Abb.6).

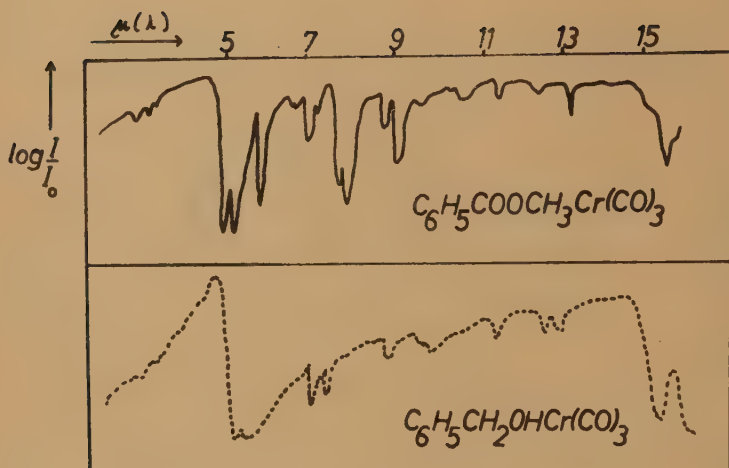


Abb. 6

2) Zur Reaktion von $Cr(CO)_6$ mit Benzaldehyd

Sollte es gelingen, Benzaldehyd komplex an den Chromtricarbonylrest zu binden, so ergäbe sich damit eine Fülle von Reaktionsmöglichkeiten an der Carbonylgruppe. Alle Versuche, den Aldehyd bzw. sein Dimethylacetal mit dem Carbonyl umzusetzen, führten jedoch zu keinem Erfolg. In beiden Fällen trat zunächst bei $100 - 150^\circ$ eine Gelbfärbung der Lösung ein, bei 190° bildete sich eine dunkelbraune Flüssigkeit. Beim Erhitzen des Acetals bis auf 235° entstand eine tiefbraune, bei Zimmertemperatur viskose Flüssigkeit. Nach

Abziehen des Lösungsmittels blieb ein unsublimierbarer schwarzer Rückstand zurück. Es ist anzunehmen, daß unter den für eine komplexe Auflagerung erforderlichen scharfen Reaktionsbedingungen Polymerisationsreaktionen bevorzugt ablaufen. Der positivierende Einfluß der Aldehydgruppe mag zusätzlich für eine π -Komplexbildung des Ringes hinderlich sein.

3) Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Benzoessäurenitril

Zahlreich angesetztte Versuche, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Benzonitril umzusetzen, hatten demgegenüber wenigstens einigen Erfolg. So konnten bei zwölfstündigem Erhitzen auf 205° nach Abziehen des Lösungsmittels wenige gelbe Kristalle erhalten werden, die sich bei $93 - 96^\circ$, ohne vorher zu schmelzen, unter Bildung eines schwarzen Rückstandes zersetzten. Bei 118° wurde Rückbildung und Sublimation von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ beobachtet.

Die beim Erhitzen des Nitrils mit dem Carbonyl zunächst entstehende gelbe Lösung wird bei höherer Temperatur stetig dunkler. Bei 220° resultiert eine fast schwarze Lösung, die nach Abzug des Nitrils nur mehr einen schwarzen, nicht mehr sublimierbaren Rückstand ergibt. Dagegen können bei 200° bei äusserst geringer Reaktion des Carbonyls ein paar gelbe Kristalle erhalten werden. Da infolge der geringen Substanzmenge eine analytische Untersuchung nicht möglich war, konnten lediglich mit Hilfe des IR-Spektrums theoretische Überlegungen über den möglichen Bau dieser Verbindung in Betracht gezogen werden. Die Banden im Bereich der CO-Valenzschwingungen

unterscheiden sich von denen der Aromaten-chrom-tricarbonyle charakteristisch, zeigen jedoch große Ähnlichkeit mit den CO-Spektren von Chrom-pentacarbonyl-verbindungen.

Komplex	Frequenzen (cm ⁻¹)			
$C_5H_5NCr(CO)_5$	2075	1984	1934	1901 (sh)
$[C_5H_5NCH_3]^+[JCr(CO)_5]^-$	2049	1972 (sh)	1921	1859
$\{C_6H_5CN \setminus Cr(CO)_6\}$	2075	1957	1923	

Beim $C_6H_6Cr(CO)_3$ und seinen Derivaten mit einem oder mehreren Substituenten am Benzolring sowie auch beim $C_5H_5Mn(CO)_3$ treten im Lösungsspektrum dagegen nur zwei sehr starke Banden auf, die ν -CO-Schwingungen zuzuordnen sind.

Auf Grund der Spektrenvergleiche liegt uns die Vorstellung nahe, daß die Nitrilgruppe vermöge ihres zusätzlich freien Elektronenpaares am Stickstoff normal einbindig zu wirken vermag im Sinne beistehender Reaktionsgleichung.



In einer neueren Arbeit konnten unsere Erkenntnisse durchaus auch experimentell bestätigt werden ³⁷⁾. Durch photolytische Anregung eines $Cr(CO)_6$ - C_6H_5CN -Gemisches entsteht nach obiger Gleichung das thermisch sehr unbeständige $C_6H_5NCr(CO)_5$, das sich nur unter starker Zersetzung im HV sublimieren läßt. Die Verbindung zersetzt sich bereits ab 80° unter Dunkelfärbung.

4) Tricarbonyl-chrom-(O)-anisol

Während es bisher nicht gelungen ist, aromatische Nitrilverbindungen mittels der π -Elektronenpaare ihrer Ringe komplex an Metalle zu binden, konnte demgegenüber die $-\text{OCH}_3$ -Gruppe auf Grund ihrer elektronenabstoßenden Wirkung und der damit folgenden erhöhten Ringelektronendichte als vorzüglicher Partner für eine π -Komplexbildung erkannt werden. Wie Bombenrohrversuche zeigten, reagiert selbst unter diesen ungünstigen Bedingungen Anisol bereits besser als der Benzoesäuremethylester. So konnte nach nur einmaligem Umsatz ohne Zwischenentfernung von CO das gesuchte Tricarbonyl-chrom-(O)-anisol in 5%iger Ausbeute aus der gelben Lösung isoliert werden.

Die Reaktion im Einschlußrohr wurde nicht weiter verfolgt, nachdem sich gezeigt hatte, daß Anisol mit seinem Siedepunkt von 154° bereits am Rückfluß mit dem Carbonyl in Reaktion zu treten vermag. Wohl bedingt dadurch, daß die günstigste Reaktionstemperatur etwas höher liegen würde, ist hier im Vergleich zu dem bei 199° siedenden Ester die Reaktionsgeschwindigkeit allerdings langsamer. An sich sollte man erwarten, daß die $-\text{OCH}_3$ -Gruppe als Substituent erster Ordnung die Reaktionsbereitschaft des Aromaten erhöht. Trotzdem wurde selbst nach dreitägigem Erhitzen am Rückfluß noch kein vollständiger Umsatz des Carbonyls erreicht. Sorgfältigster O_2 -Ausschluß ist auch hier erforderlich, da sonst eine erhebliche Zersetzung der gelben Lösung unter Abscheidung grüner Flocken eintritt.

Interessant ist der Einfluß der den Ring negativierenden $-\text{OCH}_3$ -Gruppe auf das Dipolmoment. Es wurde ganz im Einklang mit der Bindungsvorstellung ein Moment von 5,26 D. gefunden, d.h. die π -Komplexbindung zwischen Ring und Metall wird gegenüber $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_6$ verstärkt.

Molare Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ\text{K}} = (-120 \pm 18) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{190^\circ\text{K}} = (-98 \pm 20) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = (-160 \pm 40) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

bestätigten den zu erwartenden Diamagnetismus der gelben, in organischen Solvenzien gut löslichen Verbindung, welche bei $80 - 82^\circ$ schmilzt und sich bei 195° zersetzt.

Der Versuch einer Ätherspaltung mit siedender Jodwasserstoffsäure bei 150° führte zur vollständigen Zerstörung des eingesetzten Materials. Bei 100° wurde das Ausgangsprodukt noch unverändert wieder zurückgewonnen.

5) Tricarbonyl-chrom-(O)-fluorbenzol

In der Reihe der Halogenaromaten war zunächst nur das entsprechende Tricarbonyl-chrom-chlorbenzol ¹⁴⁾ bekannt. Nachdem in jüngster Zeit gerade im Hinblick auf den Substitutionsverlauf an dieser Verbindungsklasse wieder größeres Interesse genommen wird, sollte versucht werden, $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{F}$ darzustellen und eine Umsetzung mit Lithiumphenyl durchzuführen.

Entsprechend dem niederen Siedepunkt des Fluorbenzols mit 85° war von vornherein nur eine Umsetzung im Bombenrohr bei hoher Temperatur zu erhoffen.

Die ersten Ansätze im Einschlußrohr bei 220° brachten nur eine sehr geringe Ausbeute. Auch eine Erhöhung der Temperatur auf $230 - 240^{\circ}$ führte zu keiner wesentlichen Verbesserung. Das Rohr noch höher zu erhitzen, war infolge des hohen Innendrucks nicht ratsam.

Erst in einem Handautoklaven, in dem zum Druckausgleich das Bombenrohr im Benzol eingebettet war, liess sich schliesslich eine erhebliche Steigerung des Umsatzes erzielen.

So konnte durch Erhitzen der Reaktionspartner auf 260° und mehrmalige Zwischenöffnung des Rohres eine 33%ige Ausbeute an Tricarbonyl-chrom-(0)-fluorbenzol erreicht werden.

Da hier nur ein Einschlußrohr mit einem kleinen Fassungsvermögen in den Autoklaven eingebracht werden konnte, wurde auch einmal versucht, ohne zu evakuieren, direkt im Autoklaven unter N_2 -Schutz die beiden Komponenten auf 260° zu erhitzen. Es wurde hierbei jedoch nur eine sehr geringfügige Menge $(OC)_3CrC_6H_5F$ gewonnen.

Eigenschaften:

Die goldgelben Kristalle mit einem Schmelzpunkt von

$114 - 116^{\circ}$ sind gut löslich in Benzol und zersetzen sich ab 150° unter Schwarzfärbung. Bei 175° ist vollkommene Zersetzung eingetreten. Es sublimieren weisse Kristalle im Schmelzpunktsröhrchen hoch; sehr wahrscheinlich handelt

es sich hierbei um $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Das Dipolmoment wurde zu 4,75 D. bestimmt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem schon beim $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ gefundenen Ergebnis, daß positivierende Substituenten am Aromaten das Dipolmoment verkleinern. Die Bestimmung der molaren Suszeptibilität ergab Werte von

$$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ\text{K}} = (-119 \pm 4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{191^\circ\text{K}} = (-116 \pm 3) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = (-115 \pm 3) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

Damit ist der Diamagnetismus auch dieser Verbindung sichergestellt.

Ein Vergleich der IR-Spektren von $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ und $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{F}$ zeigt, daß infolge des stark induktiven Effektes des Fluors der Doppelbindungsanteil der drei CO-Gruppen zunimmt und damit eine Schwächung der Bindung zwischen Metall-Aromat wahrscheinlich wird. Die Valenzschwingungsbanden der CO-Gruppen liegen beim $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{F}$ bei 1963 und 1871 cm^{-1} , beim Ester sind sie zu etwas höheren Frequenzen hin nach 1989 und 1908 cm^{-1} verschoben. Damit steht auch das IR-Spektrum mit der geringeren Stabilität von $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{F}$ gegenüber $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ in Einklang.

In der Reihe der Halogenaromaten fehlte nunmehr noch die entsprechende Brom- und Jodverbindung. Insbesondere bot die Bromverbindung großen Anreiz, da über eine Grignardierung weite Reaktionsmöglichkeiten sich eröffnen würden. So wurde Brombenzol mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im Einschlußrohr

einmal auf 200° , das andere Mal auf 240° erhitzt. Es entstand eine dunkel gefärbte grüne Lösung. Nach Abkühlen des Rohres und Abdestillieren des Brombenzols hinterblieb nur grüner, unsublimierbarer Rückstand.

Bei vierstündigem Erhitzen von doppelt destilliertem Jodbenzol mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ auf 160° entstand eine schwarze Lösung, aus der nach Abziehen des Solvens gleichfalls kein Sublimat erhalten werden konnte. Das Mißlingen der Reaktion mit BrC_6H_5 und JC_6H_5 könnte zumindest wieder teilweise auf den positivierenden Effekt der beiden Halogene zurückzuführen sein.

a) Umsetzung von Tricarbonyl-chrom-(O)-fluorbenzol mit Lithiumphenyl

Während elektrophile Substitutionen in Theorie und Praxis bestens bekannt sind, wurde den nucleophilen Substitutionen bisher wesentlich geringere Aufmerksamkeit gewidmet. So entspricht etwa der in der Technik angewandte Druck-Phenol-Prozess, die Herstellung des Phenols aus Chlorbenzol und wässriger NaOH, einer nucleophilen Substitutionsreaktion. Die normalen nucleophilen Substitutionen in der aromatischen Reihe lassen sich mit dem Chemismus beschreiben, der mit einer Einlagerung des nucleophilen Agens in eine Elektronenlücke des Kerns beginnt.

Folgender Reaktionsverlauf ist bei Aromaten anzunehmen, die als Substituenten eine Cyan- oder Nitrogruppe tragen, welche die negative Ladung im Übergangszustand zu übernehmen vermögen. (Abb.9).

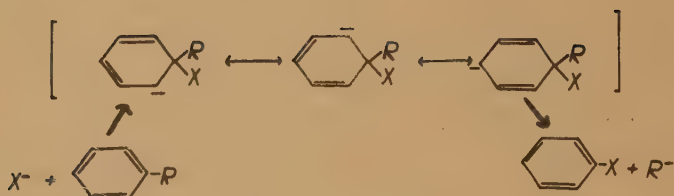


Abb. 7

Entsprechend anionische Zwischenprodukte konnte Meisenheimer³⁸⁾ bei der Einwirkung von KOC_2H_5 auf Trinitroanisol isolieren. Die in letzter Zeit aufgefundenen Umlagerungsreaktionen³⁹⁾ bei der Einwirkung geeigneter Halogenaromaten auf Amide bzw. Substitutionen, die von stellungsisomeren Verbindungen zum gemeinsamen Endprodukt führen, lassen den Schluß zu, daß nicht alle nucleophilen Substitutionen sich nach demselben uniformen Schema vollziehen.

So postulierten unabhängig voneinander R. Roberts⁴⁰⁾ und R. Huisgen⁴¹⁾ ein "Ar-in" als Zwischenstufe, um das Auftreten der verschiedenen Reaktionsprodukte zu erklären.

Die Substitution von Halogenaromaten soll demnach nach folgendem kurz skizzierten Schema ablaufen.

In der 1. Stufe findet eine Metallierung in o-Stellung zum Halogen statt. Das Proton wird in einer Art Säure-Basen-Reaktion nach Brönstedt gegen Metall ausgetauscht. Bei der Einwirkung von Butyllithium bei -70° auf Fluorbenzol und nachfolgender Carbonisierung mit CO_2 konnte die entsprechende Carbonsäure isoliert werden.

Die folgende Abspaltung von Lithiumhalogenid führt intermediär zum "Ar-in", dem zur Addition von weiterem Li-Salz zwei Möglichkeiten zur Verfügung stehen. Der anionische Rest kann sich sowohl an der Stelle des eliminierten Halogens, wie auch in o-Stellung dazu an die Dreifachbindung addieren. Anschliessende Hydrolyse führt zu zwei Endprodukten, die jedoch nur dann nicht identisch sind, wenn die Symmetrie des Moleküls durch die zwei möglichen Additionen an das "Benz-in" aufgehoben ist. Das ist z.B. der Fall bei Hlg.-naphthalinen ⁴²⁾, bei aromatischen Äthern und Thioäthern, die als zweiten Substituenten ein Halogen tragen, und schließlich bei einfach substituierten Hlg.-aromaten mit radioaktiv markiertem C-Atom.

Nach Wittig läßt sich Fluorbenzol mit Lithiumphenyl in 70%iger Ausbeute zu Diphenyl umsetzen ⁴³⁾. Versuche mit radioaktiv markiertem Fluorbenzol zeigten, daß die nucleophile Substitution hier nicht nach dem eingangs skizzierten Schema ablaufen kann, da das Prinzip der größtmöglichen Strukturerhaltung nicht mehr voll gewährleistet ist. Vielmehr ist ein "Ar-in" als Zwischenstufe anzunehmen. (Abb.8).

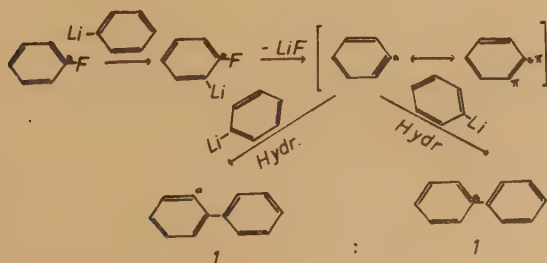


Abb. 8

Ein orientierender Versuch sollte nun noch die Frage aufgreifen, ob es möglich ist, das am Tricarbonyl-chrom-rest komplex gebundene Fluorbenzol mit Lithiumphenyl zu einer entsprechenden Reaktion zu bringen. Zu diesem Zweck wurde die Fluorverbindung eingesetzt, da in Analogie zur substituierten Essigsäure durch das Fluor die stärkste aciditätserhöhende Wirkung auf das H-Atom in o-Stellung ausgeübt wird.

$(OC)_3CrC_6H_5F$ wurde mit der äquivalenten Menge Li-Phenyl 20 Std. bei Zimmertemperatur stengelassen. Nach der Hydrolyse und Sublimation wurde der größte Teil des Ausgangsproduktes wieder zurückgewonnen. Daneben sublimierten wenige weiße Kristalle, vermutlich Diphenyl, und geringe Mengen eines dunkelbraunen, schwer flüchtigen Produktes.

Um zu einer gültigen Aussage über die Substitutionsmöglichkeit des $(OC)_3CrC_6H_5F$ zu gelangen, wird es notwendig sein, unter schärferen Bedingungen die Reaktion zu wiederholen. Nachdem die größte Menge des eingesetzten $(OC)_3CrC_6H_5F$ wieder zurückgewonnen wurde, scheint die erste Stufe der Reaktion, die Metallierung, wenn überhaupt, dann nur in sehr geringem Umfang stattgefunden zu haben.

Auch Wittig ⁴⁴⁾ konnte z.B. bei 24stündigem Stehenlassen von Anisol mit Phenyllithium in Äther noch keinerlei Anzeichen einer Umsetzung erkennen, während beim Erhitzen auf 100° im Einschlußrohr eine merkliche Metallierung eintritt.

III. Cyclische Olefin-metall-komplexe

1) π -Komplexe unter spezieller Berücksichtigung nicht-aromatischer Systeme

Ein historischer Rückblick über die bisherige Entwicklung der anorganischen Komplexchemie läßt erkennen, daß bei nahezu allen bis vor einem Jahrzehnt bekannt gewordenen Verbindungen die Verknüpfung des Komplexliganden mit dem Zentralatom über eine eindeutig fixierbare Haftstelle zwischen zwei einzelnen Atomen erfolgt. Häufig fungieren dabei die bereits als "klassisch" zu bezeichnenden CN- oder CO-Gruppen als Stabilisatoren niederer Wertigkeitsstufen von Übergangsmetallen. Auch zahlreiche organische Verbindungen sind als vorzügliche Komplexpartner für geeignete anorganische Metallatome bekannt. Während man jedoch bei den Alkyl- und Phenylmetallverbindungen von einer Art Substitution eines an den Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs durch Metall sprechen kann, findet man bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen, daß diese als ganzes Molekül komplex an das Metall fixiert sind.

Schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts ist ein nach dem Entdecker Zeise benanntes Salz als erster Vertreter dieser Klasse von der Zusammensetzung $K[PtCl_3 \cdot C_2H_4]$ bekannt geworden ⁴⁵⁾. Anderson erhielt aus diesem in einer Hydrolysenreaktion oberhalb 90° nach der Bruttogleichung $K[PtCl_3 \cdot C_2H_4] + H_2O \longrightarrow KCl + 2 HCl + Pt + CH_3CHO$ Acetaldehyd und elementares Platin ⁴⁶⁾.

Diese Reaktion konnte in einer neueren Arbeit zu einem kontinuierlich technischen Verfahren zur Herstellung von Carbonylverbindungen, insbesondere von Acetaldehyd aus Äthylen über Edelmetall-olefin-komplexe als Zwischenstufe ausgebaut werden ⁴⁷⁾.

Über die Struktur dieser Olefin-komplexe war man sich lange Zeit im Unklaren. So sollten z.B. nach Kharasch im dimeren $[\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4]_2$ die Metallatome über Äthylenbrücken verknüpft sein ⁴⁸⁾. (Abb.9).

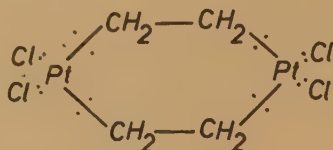


Abb.9

Erst 1953 gelang es indessen Chatt und Duncanson, den Aufbau dieser beiden oben angeführten Komplexe befriedigend zu erklären ⁴⁹⁾.

Sie postulierten, daß durch eine gewisse Verschiebung der π -Elektronen der Doppelbindung eine zusätzliche Koordination zum Metall zustande kommt, bei welcher also die gesamte Doppelbindung beteiligt ist, die zugleich für sich, wenn auch etwas abgeschwächt, bestehen bleibt.

Die ausgeprägte Neigung zur Komplexbildung der Übergangsmetalle der 8. Nebengruppe mit ungesättigten Systemen, wie Dicyclopentadien ⁵⁰⁾, Butadien ⁵¹⁾, Cyclooctatetraen und 1,6-Hexadien ⁵²⁾, konnte insbesondere auch mit Cyclooctadien-1,5 als ausgezeichnetem Komplexpartner für Rh, Pt, Pd, ferner Cu, Ag und Hg ⁵³⁾ bestätigt werden.

Für die Bindungsverhältnisse der erwähnten Olefinkomplexe ist das untenstehend gezeichnete Strukturschema des dimeren Rhodiumkomplexes $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$ als gültig anzunehmen, wobei Chatt im Falle des 1,5-Cyclooctadiens noch eine zusätzlich komplexstabilisierende Wirkung durch Chelatbildung annimmt. (Abb.10).

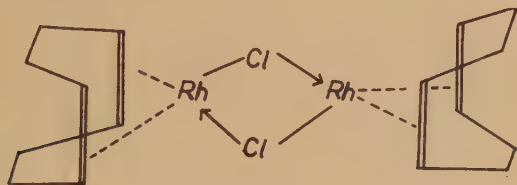


Abb.10

Die Chemie der π -Komplexe ungesättigter Carbocyclen hat auf dem Gebiet der 5- und 6-Ringe die besondere Eignung anionischer wie ungeladener 6 π -Elektronensysteme vielfach erkennen lassen ⁵⁴⁾. Eine starke Stütze erhält die Annahme von der energetischen Bevorzugung eines cyclisch-konjugierten Systems aus 6 π -Elektronen mit der Entdeckung der benzolanalogen kationischen Cycloheptatrienyl-Mo- ⁵⁵⁾ und Pt-⁵⁶⁾ Komplexe.

Die glatte Synthese von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ ⁵⁷⁾ zeigt, daß auch unsymmetrische Ringtriene mit unterbrochener cyclischer Konjugation als vorzügliche Komplexpartner fungieren können.

2) Zur π -Komplexbildung des Cyclooctadiens-(1,5)

a) Umsetzung mit den Hexacarbonylen des Cr, Mo und W

Bei den in jüngster Zeit in unserem Arbeitskreis durchgeführten Untersuchungen zur π -Komplexbildung der beiden Isomeren des Cyclooctatriens war gefunden worden, daß (1,3,5)- C_8H_{10} dreibindig fungiert und sich bevorzugt nur mit Chrom und Molybdän zu orangeroten, diamagnetischen (1,3,5)- $C_8H_{10} Me(CO)_3$ -Typen umsetzt ⁵⁸⁾; (1,3,6)- C_8H_{10} vermag hingegen nur mehr zweifach koordinativ zu substituieren und ergibt die beiden mit je zwei Achtringen substituierten gelben Verbindungen $[(1,3,6)-C_8H_{10}]_2Mo(CO)_2$ und $[(1,3,6)-C_8H_{10}]_2W(CO)_2$ ⁵⁸⁾. Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden dreifach ungesättigten Achtringe wie insbesondere auch die sofort eintretende Doppelsubstitution der Hexacarbonyle durch zwei Ringe des 1,3,6-Isomeren gab uns den Anlaß, zum Vergleich nun auch das Verhalten des Cyclooctadiens-(1,5) zu untersuchen.

Gemäß der zu erwartenden zweibindigen Donorfunktion des eingesetzten cyclischen Olefins konnten verschiedene Verbindungstypen entstehen. Zunächst war eine Substitution von zwei wie auch von vier CO-Gruppen durch einen bzw. zwei Dien-Ringe möglich. Eine vollständige Verdrängung auch der restlichen beiden CO-Liganden war aus sterischen Gründen wohl nicht zu erhoffen. Dagegen war z.B. ein zweikerniger Brückenkomplex der Zusammensetzung $(OC)_5Mo-C_8H_{12}-Mo(CO)_5$ denkbar.

Entsprechend der Erfahrung über die Komplexstabilität der Cyclooctatrienisomeren führten wir unsere Versuche zunächst mit Mo(CO)_6 und $(1,5)\text{-C}_8\text{H}_{12}$ in n-Heptan durch. Wir fanden, daß hier eine rasch und lebhaft verlaufende Substitutionsreaktion stattfindet, deren Ausbeute mit zunehmender Reaktionsdauer ansteigt. Der entstandene π -Komplex des Diens liess sich aus dem zur Trockene eingeeengten Reaktionsgemisch durch Sublimation bei $70 - 90^\circ$ in gelben wohlgeformten Kristallen isolieren. Die Frage, ob nun auch hier der Achtring wie beim $(1,3,6)\text{-C}_8\text{H}_{10}$ sofort zweifach in das Hexacarbonyl unter Bildung eines $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Mo(CO)}_2$ -Typs aufgenommen worden war, oder ob nur ein Mono-8-Ring-metall-tetracarbonyl sich gebildet hatte, entschied die Analyse und die Molgewichtsbestimmung zugunsten des letzteren. Nach



war ausschliesslich $(1,5)\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Mo(CO)}_4$ entstanden. Das damit nun auch in gemischten Komplexen mit CO als zweizähliger Ligand nachgewiesene Cyclooctadien-(1,5) liegt vermutlich in der Wannenform vor. Das kristallisierte, hellgelbe, bei 80° unzersetzt sublimierbare $(1,5)\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Mo(CO)}_4$ ist an Luft völlig beständig und zersetzt sich erst oberhalb von 93° langsam unter Dunkelfärbung und allmählicher Bildung von Mo(CO)_6 . Es ist in organischen Medien, wie Benzol, Äther, Petroläther, Äthanol, vorzüglich löslich und zeigt in ersterem ein einfaches Molekulargewicht. In Wasser bleibt es ungelöst und unangegriffen.

Die als substituiertes oktaedrisches d^2sp^3 -hybridisierter Metallcarbonyldurchdringungskomplex aufzufassende Verbindung des Mo(O) ist diamagnetisch entsprechend molaren Suszeptibilitäten von

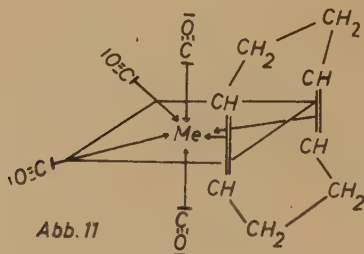
$$\chi_{\text{Mol}}^{292^{\circ}\text{K}} = (-117 \pm 20) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^{\circ}\text{K}} = (-136 \pm 20) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^{\circ}\text{K}} = (-98 \pm 20) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

Eine Dipolmessung in Cyclohexan bestätigte das Vorliegen eines zu erwartenden erheblichen Moments mit $\mu_{25^{\circ}} = 4,88 \pm 0,06$ Debye

Wir nehmen für den zweizähligen Liganden aus sterischen Gründen die Besetzung von cis-Positionen am Oktaeder an. Damit ist für den Komplex etwa die untenstehende Molekelgestalt zu erwarten (Abb.11).



Die Umsetzung von $(1,5)\text{-C}_8\text{H}_{12}$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ erwies sich gleichfalls noch als möglich. Jedoch blieben die Ausbeuten an dem entstehenden goldgelben $(1,5)\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_4$ selbst bei sehr langer Reaktionszeit äusserst gering. Der bei $\sim 70^{\circ}$ sublimierbare Komplex ist auch thermisch wesentlich labiler. Er beginnt bei dieser Temperatur bereits sich zu zersetzen. In seinen Lösungseigenschaften schließt er sich hingegen dem stabileren, in der Farbe folgerichtig aufgehellten Mo-

Homologen an. Für Wolfram waren entsprechend seinem mit Molybdän praktisch gleichgroßen Radius (Mo: met. Radius 1,291 Å; W: met. Radius 1,299 Å) 59) günstigere Verhältnisse zu erwarten. Bei der Umsetzung in hochsiedendem Petroläther blieb jedoch die Ausbeute an dem zitronengelben, sublimierbaren (1,5)-C₈H₁₂W(CO)₄ weit hinter der Erwartung zurück. Auch längere Reaktionszeit brachte keine wesentliche Verbesserung. Die Stabilität ist hingegen im Vergleich zur Mo-Verbindung noch etwas höher. Während diese sich bereits ab 93° zersetzt, wird (1,5)-C₈H₁₂W(CO)₄ erst ab ~ 112° angegriffen.

Die Identität der Molekelgestalt der drei Verbindungen ist aus dem Vergleich der IR-Spektren zu entnehmen. Die folgende Tabelle gibt charakteristische Frequenzen in cm⁻¹ an.

(1,5)-C ₈ H ₁₂ Cr(CO) ₄	(1,5)-C ₈ H ₁₂ Mo(CO) ₄	(1,5)-C ₈ H ₁₂ W(CO) ₄
2028		2024
1984	2037	1961
1445	1984	1441
1341	1443	1337
1248	1341	1244
1226	1248	1220
1191	1224	1193
1171	1191	1170
1073	1171	1071
1022	1071	1017
859	1019	855
678	858	674
	670	

Wir möchten aus den Versuchen schließen, daß Cyclooctadien-(1,5), welches in der vorgenannten Reihe erstmals seine Fähigkeit zur π -Komplexbildung auch mit den dreihomologen Übergangselementen der 6. Nebengruppe zeigt, gleichwohl in seiner Neigung hierzu gegenüber Cyclooctatrien-(1,3,6) schwächer ist. Die Doppelsubstitution mit zwei Achtringen an den Hexacarbonylen gelingt demgemäß nicht mehr.

Gleichzeitig mit den in unserem Arbeitskreis durchgeführten Versuchen wurde auch in zwei weiteren Veröffentlichungen über Cyclooctadien-(1,5) als Komplexligand der Hexacarbonyl berichtet (60).

Während Chrom als Komplexträger in beiden Arbeiten nicht erwähnt ist, gelang es jedoch, an anderer Stelle die in ihren Eigenschaften uns wohlbekannte Wolfram-Verbindung in 53% Ausbeute in einem Lösungsmittel mit der Bezeichnung "Philips solvent Soltrol 100" darzustellen. Es liegt uns die Vorstellung nahe, daß mit Zunahme der thermischen Stabilität der komplexen Verbindungen von Chrom zu Wolfram eine über 100° in Lösung durchgeführte Reaktion die Bildungstendenz vor allem des entsprechenden Wolframkomplexes erhöht.

Wie berichtet, läßt sich hier der Dien-Ring leicht gegen andere Liganden austauschen. Erwähnt wird die Umsetzung von Hexamethylbenzol mit $C_8H_{12}W(CO)_4$, die zu $(CH_3)_6C_6W(CO)_3$ führt.

Eigene Versuche, bei der Molybdän-Verbindung eine Substitution zweier CO-Liganden gegen Cyclohexadien zu erzwingen, verliefen erfolglos. Es trat hierbei vollkommene Zersetzung des Ausgangsproduktes ein.

Angeregt durch die rasch verlaufende Austauschreaktion von 2 CO-Liganden beim $Mo(CO)_6$ gegen den C_8H_{12} -Ring, wurde auch versucht, ein aliphatisches Dien, nämlich Piperylen, zur Reaktion zu bringen. Beim Platin waren ja bereits seit langem Beispiele für die Fähigkeit zur Komplexbildung ungesättigter aliphatischer Verbindungen bekannt. Beim Kochen unter Rückfluß trat jedoch Polymerisation des Diens unter Dunkelfärbung der Lösung ein.

Wie erst neuerdings nach Abschluss dieser Untersuchung in unserem Arbeitskreis gefunden wurde, kann bei schonenden Reaktionsbedingungen unter photolytischer Anregung durch UV-Bestrahlung die Polymerisationstendenz aliphatischer ungesättigter Verbindungen gleichwohl zu Gunsten mannigfacher Komplexbildungsreaktionen zurückgedrängt werden.

b) Aromatisierung des C_8H_{12} -Ringes durch $Cr(CO)_6$ bei erhöhter Reaktionstemperatur

Darstellung

In letzter Zeit wurden zahlreiche Beispiele dafür bekannt, daß auch gemischte Cyclopentadienyl-metall-carbonyle in der Lage sind, ihre CO-Liganden gegen cyclische bzw. aliphatische Olefine auszutauschen. So sei hier etwa angeführt die Reaktion von $C_5H_5V(CO)_4$ mit Cycloheptatrien, die zu $C_5H_5VC_7H_7$ ⁶¹⁾ führt, oder die Umsetzung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit Butadien zu $C_5H_5MnC_4H_6CO$ ⁶²⁾. Da, wie oben ausführlich geschildert, im System $Cr(CO)_6/C_8H_{12}/n$ -Heptan ausschliesslich $C_8H_{12}Cr(CO)_4$ entstand, war die Möglichkeit noch zu prüfen, unter geänderten Reaktionsbedingungen einen weiteren Ring in den Komplex einzuführen.

Die Beobachtung, daß bei 100° die Polymerisationstendenz von C_8H_{12} erst noch schwach ausgebildet ist, sowie die Tatsache der relativ hohen thermischen Stabilität der Hexacarbonyle schienen uns geeignet, bei erhöhter Reaktionstemperatur etwa in Dibutyläther als Lösungsmittel einen zweiten Dien-Ring unter Substitution von weiterem CO an das zentrale Metall binden zu können.

So wurde im Reaktionsgemisch von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und C_8H_{12} bereits kurz nach Erreichung der Siedetemperatur des Äthers eine Gelbfärbung der Lösung unter gleichzeitiger CO -Entbindung festgestellt. Man erhält nach Abzug des Solvens und nachfolgender chromatographischer Reinigung über neutralem, desaktiviertem Al_2O_3 zuletzt gelbe Kristalle in relativ guter Ausbeute im Vergleich zur Umsetzung der Komponenten in n-Heptan. Ihre Untersuchung liess bereits infolge ihrer höheren thermischen Stabilität die Vermutung zu, daß hier ein Produkt anderer Zusammensetzung vorlag.

Es wurde zunächst an die Bildung von Di-cyclooctadien-chrom-dicarbonyl gedacht. Ein Verbindungstyp analoger Zusammensetzung entsteht bei der Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Cyclohexadien-(1,3) bzw. Butadien-(1,3). Trotz mehrmaliger sorgfältiger Reinigung der Substanz konnten jedoch die Analyseergebnisse mit dem zunächst in Erwägung gezogenen Reaktionsablauf nicht in Einklang gebracht werden. Zum Vergleich seien die theoretisch berechneten Werte für $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Cr}(\text{CO})_2$ und die Mittelwerte aus den Analysen angeführt.

Ber. C	66,64	H	7,46	Cr	16,04
Gef. C	54,5	H	4,27	Cr	21,07

Als zweitmöglicher Reaktionsweg war die Bildung eines an sich kaum zu erwartenden Stereoisomeren von $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_4$ näher zu diskutieren. Bei Komplexen mit der Koordinationszahl 6 der allgemeinen Zusammensetzung MeA_4B_2 ist die Möglichkeit der cis-trans-Isomerie gegeben. Die Analysenwerte entsprachen auch für diese Deutung nicht dem theoretisch zu erwartenden Ergebnis, obwohl die Abweichungen für C nur mehr 1,5%, für H_2 0,2% und für Cr allerdings 2% betrugen.

Erst die genauere Analyse des IR-Spektrums führte uns auf die richtige Spur. Zwei intensive Banden der Frequenz 1952 und 1859 cm^{-1} , die CO-Schwingungen zuzuordnen sind und nach R.D.Fischer⁶³⁾ viele Verbindungen des Typs $\text{SMe}(\text{CO})_3$ charakterisieren, deuteten auf die Entstehung eines 6-Ringes. S entspricht dabei einem koordinativ dreibindigen organischen Ring oder auch drei einzelnen gleichen Liganden. - (Abb.12.)

Die vollständige Aufklärung dieser Reaktion ergab sich erst, als zwei weitere Fälle der Umwandlung eines Diens in ein Trien, wiederum verbunden mit einer Komplexbildung an Metalle der 6. Nebengruppe, aufgefunden worden waren, nämlich die Reaktion von Cycloheptadien mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zu Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl und die Reaktion von Cyclohexadien mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zu Benzol-chrom-tricarbonyl.

Völlig unerwartet war auch bei der Umsetzung von Cyclooctadien-(1,5) mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ unter Ringverengung und Eliminierung von H_2 nach der Gleichung

$$\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{C}_8\text{H}_{12} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3 + 3 \text{ CO} + \text{H}_2$$
reines o-Xylol-chrom-tricarbonyl entstanden.

Die Identifizierung der gelben sublimierbaren Kristalle gelang auf Grund der völligen Übereinstimmung des IR-Spektrums mit dem früher auf anderem Wege erhaltenen $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$ (vgl. dazu die beiden Spektren in Abb.12), des definierten Schmelzpunktes, der Analyse sowie des Molgewichts.

Wie eine kurze Überlegung zeigt, muß bei der Ausbildung des energetisch wohl bevorzugten 6-Ring-Systems mit anschliessender Wasserstoffwanderung und Abgabe o-Xylol

entstehen. Die Voraussetzung für diese Hypothese ist allerdings, daß keine Verschiebung der Lage der Doppelbindungen des Diens während der Umlagerung eintritt. Vergleicht man nun die Schmelzpunkte des o-, m- und p-Xylol-chrom-tricarbonyls mit dem Schmelzpunkt der von uns gefundenen Substanz (s.Tab.), so ist wiederum ein Hinweis auf die Identität der beiden o-Verbindungen gegeben.

<u>Verbindung</u>	<u>Schmelzpunkt</u>
o-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄ Cr(CO) ₃	88 - 90°
m-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄ Cr(CO) ₃	104 - 105°
p-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄ Cr(CO) ₃	97 - 98°
"C ₈ H ₁₂ /Cr(CO) ₆ /	87 - 89°
Di-but.-äther"-Produkt	

Die Analysenergebnisse sowie das Molgewicht, in Benzol zu 221 bestimmt, waren mit der Bildung von o-Xylol-chrom-tricarbonyl aus Cyclooctadien -(1,5) und Cr(CO)₆ durchaus gut vereinbar.

Es war nunmehr auch sogleich die Frage zu überprüfen, ob ähnlich den Reaktionsgleichgewichten von cyclischen Trienen ⁶⁴⁾ und Cyclooctatetraen ⁶⁵⁾ mit 6-Ring-Systemen auch Cyclooctadien-(1,5) vielleicht bei hohen Temperaturen bevorzugt unter H₂-Abspaltung und Umlagerung im Gleichgewicht mit o-Xylol steht. Eine sorgfältig durchgeführte gaschromatographische Untersuchung einer auf 160° erhitzten Lösung des C₈H₁₂ allein in Dibutyläther liess keinerlei Bildung eines Aromaten erkennen.

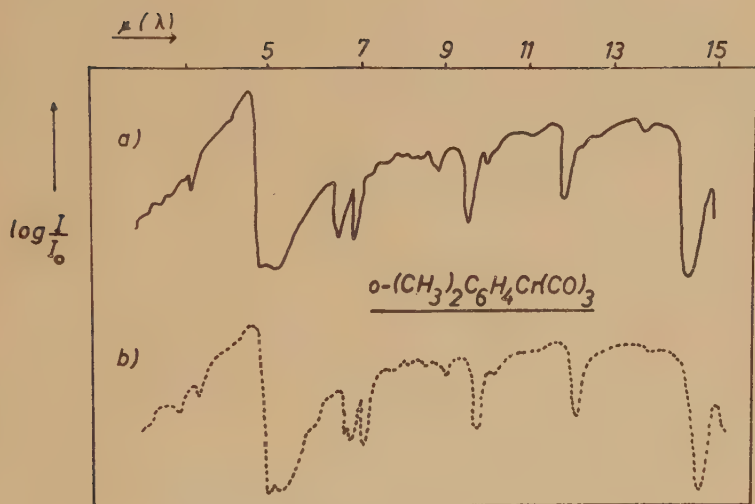


Abb.12

- a) $o-(CH_3)_2C_6H_4Cr(CO)_3$, dargestellt mittels der Reaktion von $Cr(CO)_6$ mit Xylol.
- b) $o-(CH_3)_2Cr(CO)_3$, gewonnen aus der Umsetzung von $Cr(CO)_6$ mit Cyclooctadien-(1,5) in Dibutyläther als Lösungsmittel.

Reaktionshypothese

Es liegt uns die Vorstellung nahe, daß das beherrschende Moment für die im System $C_8H_{12}/Cr(CO)_6$ sichtlich offenstehenden beiden Reaktionswege in der Schalenauffüllungstendenz des Übergangselementes zur Kryptonkonfiguration besteht.

Für die Erörterung des Ablaufs der Umlagerungsreaktion scheint uns ferner die Tatsache bedeutsam, daß nur im Falle des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ eine Aromatisierung mit einhergehender Ringverengung des Diens zu beobachten war. Weitere Versuche, etwa beim $\text{Mo}(\text{CO})_6$ einen analogen Reaktionsablauf zu erzwingen, ergaben nach zweistündiger Reaktionsdauer den Tetracarbonylkomplex in sehr geringer Ausbeute. Eine längere Reaktionszeit führt unter Dunkelfärbung der Lösung zur Polymerisation des Diens. Geht man von reinem $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_4$ aus, so läßt sich bereits nach kurzzeitigem Erhitzen auf 160° am Rückfluß in Dibutyläther eine Zersetzung der eingesetzten Verbindung unter Entfärbung der Lösung und Ausscheiden grüner Flocken beobachten.

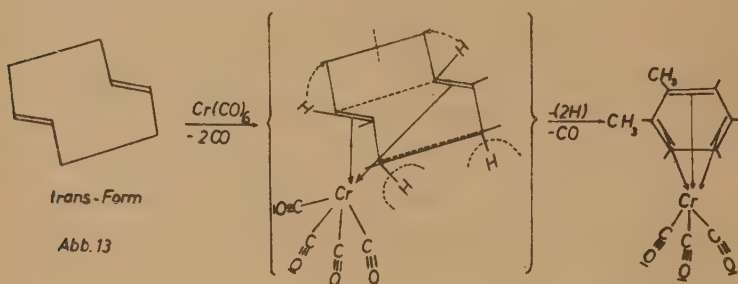
Die Ursache für die von uns gefundene ungewöhnliche Reaktion des Cyclooctadiens -(1,5) scheint in der gerade in den letzten Jahren in zahlreichen Arbeiten erwiesenen Sonderstellung mittlerer Kohlenstoffringe, wie sie z.B. in ihrer geringen Bildungstendenz und ihrer konformativen Spannung zum Ausdruck kommt, begründet zu sein.

Der Begriff der Konformation umreißt eine wichtige neue Erkenntnis zum räumlichen Bau der Molekeln. Die C-C Einfachbindung hat bekanntlich bei der Rotation kleine Energiebarrieren von 2-3 Kcal zu überwinden, wobei die sog. Atom-Atom Konformation den Maxima und die Atom-Lücke Konformation den Minima der potentiellen Energie entsprechen. Ihre Bedeutung für die Chemie der gewöhnlichen und mittleren Ringe liegt auf der Hand. Während das Cyclohexan in der bevorzugten Sesselform nur über ideale Atom-Lücke Konformationen verfügt, lehrt die Betrachtung am Kalottenmodell,

daß mittlere Kohlenstoffringe (8-12 Glieder) zwangsläufig in erheblichem Ausmaß ungünstige Bindungskonformationen aufweisen müssen. Im Cyclodekan erreicht die Pitzer Spannung mit $3/4$ der C-C-Bindungen in ungünstiger Konformation ein Maximum. In welchem Ausmaß an den zu 6,3, 9,6 bzw. 12,9 Kcal gemessenen Spannungsenergien des Cycloheptans, -octans und -nonans neben der konformativen Spannung noch andere Faktoren, wie etwa die Pressung der Wirkungsradien, beteiligt sind, ist unaufgeklärt. Mit dem Übergang zu großen Ringen wird das Ringgerüst weich, leicht fügen sich die C-C-Bindungen in günstige Konformationen.

Ein weiterer Punkt ist für die Reaktivität mittlerer Ringe beachtenswert. Eine Betrachtung von Kalottenmodellen zeigt, daß entgegen der Erwartung kein nennenswertes "Mittelloch" bei ihnen zu finden ist. Gegenüberliegende Teilstücke des Ringes kommen einander auf Abstände nahe, die eine kovalente Beziehung einzuleiten vermögen. Wechselwirkungen funktioneller Gruppen quer durch den mittleren Ring mit π -Bindungssystemen "auf der anderen Seite" sind lange bekannt, wenngleich die systematische Bearbeitung erst im letzten Jahrzehnt einsetzte. So ist die Verschiebung eines Wasserstoffanions mitten durch den Ring schon beim Cyclohexen- und Cyclohepten-oxyd nachweisbar, erreicht aber beim 8- und 9-Ring ein Optimum, um beim zehngliedrigen Ring wieder abzusinken ⁶⁶⁾. Auch bei einigen anderen Carbonium- aber auch Dehydrierungsreaktionen wurden Transannulareffekte beobachtet.

Für den Ablauf der Umlagerungsreaktion schlagen wir demnach folgenden Reaktionsweg vor (Abb.13).



Begünstigt durch die hohe Reaktionstemperatur, wird mit Einbeziehung der π -Elektronen in die Orbitals des zentralen Metallatoms gleichzeitig unter Aufnahme einer σ -Bindungsbeziehung zwischen zwei räumlich benachbarten C-Atomen ein 6-Ring-System vorgebildet, das sich weiter unter Abgabe von Wasserstoff und Ausbildung einer 3.Doppelbindung zu einem aromatischen System stabilisiert. Damit verbunden ist eine intramolekulare H_2 -Verschiebung zu in α -Position stehenden CH_2 -Gruppen mit Lösung einer C-C-Einfachbindung. Mit dieser Ringverengung gelangt der 8-Ring zu einem spannungsfreien, mesomeriestabilisierten 6 π -Elektronensystem, dessen Bindefreudigkeit mit Carbo-nylen der 6. Nebengruppe an zahlreichen Beispielen bereits nachgewiesen ist.

Über den Verbleib des abgespaltenen Wasserstoffs kann aus den Reaktionsdaten keine Aussage gemacht werden. Die Bildung von Formaldehyd mit gleichfalls freigesetztem CO erscheint als denkbar. Auch die Bildung von Cyclopentadienyl-verbindungen aus Cyclopentadien und Metallcarbonyl,

die ja ebenfalls mit einem Freiwerden von Wasserstoff verbunden ist, ist bis jetzt im übrigen noch nicht in einer völlig verständlichen Weise aufgeklärt. Sterische Überlegungen sprechen für das Vorliegen des Cyclooctadiens in Wannenform als Ausgangsbasis für die Aromatisierungsreaktion. In cis-cis Position wäre für die Ausbildung der 3. Doppelbindung ein Umklappen oder zumindest eine Pressung der Valenzwinkel der beiden benachbarten C-Atome erforderlich.

Das Mißlingen einer analogen Reaktion des C_8H_{12} mit $Mo(CO)_6$ ist wohl auf die größeren Atomdimensionen des Zentralmetalls zurückzuführen, die eine starke gegenseitige Durchdringung der beiden Moleküle nicht mehr gestatten.

Angeregt durch die Umlagerungsreaktion des Cyclooctadiens-(1,5), führten wir auch mit Cyclooctatrien- bzw. -tetraen entsprechende Versuche durch. Sie hatten jedoch nur die Polymerisation der cyclischen Olefine zur Folge.

c) Umsetzung mit Eisenpentacarbonyl

Nach Klärung der Verhältnisse in der 6. Nebengruppe wurden nunmehr auch Versuche zur Darstellung eines durch Cyclooctadien monosubstituierten Eisentricarbonyls angenommen. Der Eintritt eines zweiten Ringliganden war mit der steigenden Erschwerung der Substitution an CO-verarmten Molekülen und bei der Koordinationszahl 5 des Eisens auch aus sterischen Gründen nicht mehr zu erwarten.

In einem kurzen systematischen Überblick sei zunächst über die hohe Reaktionsbereitschaft der Eisencarbonyle mit ungesättigten Systemen berichtet. Die in großer Zahl bisher

bekannt gewordenen Umsetzungen lassen sich in zwei große Gruppen, nämlich Cyclisierungs- und Substitutionsreaktionen unterteilen.

Bereits im Jahre 1940 wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich Acetylen unter Druck bei Einwirkung bestimmter Nickelverbindungen zu Cyclopolyolefinen, insbesondere Cyclooctatetraen polymerisieren läßt. Eine Gruppe substituierter Nickelcarbonyle katalysiert dabei in auffallender Weise die Trimerisierung von C_2H_2 in Benzol und dessen Monosubstitutionsprodukte⁶⁷⁾. Auch mono- und disubstituierte Acetylene lassen sich in Gegenwart katalytisch wirkender Mengen von $Fe(CO)_5$ - auch andere Carbonyle sind hierzu geeignet - in Benzolderivate überführen. Während sich z.B. reines Diphenylacetylen selbst bei längerem Erhitzen auf 340° chemisch nicht verändert, tritt in Gegenwart von wenig $Fe_3(CO)_{12}$ bereits bei $260 - 280^\circ$ eine heftige Reaktion ein, die in guten Ausbeuten zu Hexaphenylbenzol führt⁶⁸⁾. Über den Mechanismus der Cyclisierungsreaktion besteht die Vorstellung, daß aus Metallcarbonylbruchstücken und Acetylenmolekeln ein äußerst reaktionsfähiger Organo-metall-zwischenkomplex entsteht, der die weitere C-C-Verknüpfung katalysiert. Auch Benzonitril läßt sich mit $Fe(CO)_5$ zu Triphenyltriacen trimerisieren⁶⁹⁾.

Je nach Versuchsführung lassen sich aus der Reaktion von Alkinen mit den Carbonylen des Eisens auch eine große Zahl an das Metall π -komplex gebundener organischer Verbindungen isolieren, deren Konstitution bisher nur zum Teil aufgeklärt ist⁷⁰⁾.

So wurden z.B. nach Bestrahlung in dem Reaktionsgemisch von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 2-Butin oder Pentin Chinonkomplexe des Eisentricarbonyls gefunden ⁷¹⁾, während phenylsubstituierte Acetylene analog zusammengesetzte Cyclopentadienonkomplexe ergeben ⁷²⁾. Interessanterweise werden auch Verbindungen beschrieben, in denen neben Kohlenstoff der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Rest als Ringkomponente auftritt ⁷³⁾, bzw. als Komplexstabilisator für das Cyclobutadiensystem diskutiert wird ⁷⁴⁾. Die bevorzugte Ausbildung von Dien-eisen-tricarbonylen läßt sich auch in einer zweiten Klasse von Reaktionen erkennen, bei der die aliphatische bzw. cyclische Verbindung ohne Veränderung ihres Kohlenstoffgerüsts unter Substitution zweier CO-Liganden des Pentacarbonyls komplex gebunden wird.

So konnten nach der Strukturaufklärung des Butadien-eisen-tricarbonyls ^{75,76)} mit der Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ durch Pauson in der Folgezeit auch ⁷⁷⁾- und ⁷⁸⁾⁵⁸⁾-Ringe als koordinativ zweibindige Liganden in den Eisenkomplex einbezogen werden. Beim Cyclopentadien ist die Tendenz zur Aromatisierung so groß, daß in einer Ausweichreaktion unter H_2 -Abspaltung Cyclopentadienylverbindungen gebildet werden ⁷⁹⁾. Ein $\text{C}_5\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$ liess sich bisher nicht erhalten.

Dagegen konnten, ausgehend vom Cyclopentadienongerüst und $\text{Fe}(\text{CO})_5$, verschieden substituierte Cyclopentadienon-eisentricarbonyle isoliert werden ⁸⁰⁾. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen lassen sich jedoch nur solche substituierte Cyclopentadienone mit Eisencarbonylen umsetzen, die unter den Reaktionsbedingungen monomer vorliegen. Dies ist nur bei mehrfach arylsubstituierten Verbindungen der Fall.

Die Bildung der zuletzt genannten 5-Ring-dienon-eisenkomplexe ist wohl deshalb begünstigt, da vom Ring-keton aus der Übergang in ein cyclisches 6π -Elektronensystem erschwert ist.

Bei der Umsetzung von Tetrafluoräthylen mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ entsteht nach neuesten Untersuchungen ein octaedrischer Eisenkomplex mit σ -gebundenen CF_2 -Gruppen⁸¹⁾. Die Bemühungen zur Darstellung eines Cyclooctadien-komplexes des Eisens blieben dagegen ohne Erfolg⁸²⁾.

Eigene Versuche mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und C_8H_{12} , im Bombenrohr wie auch im offenen System durchgeführt, zeigten sehr rasch, daß hier eine Umsetzung im Sinne von

$$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_8\text{H}_{12} \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3 + 2 \text{CO}$$

eingetreten war. Nach einer Reaktionszeit von 15 - 20 Std. wurde das überschüssige $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der dunkle flüssige Rückstand läßt sich ohne Zersetzungerscheinung in einer normalen Mikroapparatur im HV destillieren.

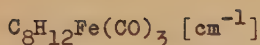
Entsprechend der Einbeziehung der zwei Doppelbindungen des 8-Rings in das $\text{Fe}(\text{O})$ sollte eine dsp^3 -Hybridisierung und damit eine edelgaskonfigurierte Schale resultieren. Magnetische Messungen bestätigten mit den molaren Suszeptibilitäten

$$\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ} = (-124 \pm 7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^\circ} = (-130 \pm 8) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ} = (-128 \pm 5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

den erwarteten Diamagnetismus. In Benzol wurde das Dipolmoment zu $\mu_{25^\circ} = 3,09 \pm 0,04 \text{ D.}$ ermittelt. Die hellorange Flüssigkeit ist an der Luft nur beschränkt haltbar. An Hand der Tabelle sind die Wellenzahlen des Spektrums zu entnehmen.



2985 sh	1089 w	sh = Schulter, ss = sehr starke,
2941 s	1043 m	
2865 s	1031 m	s = starke, m = mittelstarke,
2049 ss	995 w	
1980 ss	954 w	w = schwache Bande.
1692 w	929 w	
1463 s	871 w	
1443 m	866 w	
1383 m	818 w	
1326 m	791 w	
1269 w	754 w	
1235 w	730 w	
1186 m	709 w	
1177 m	697 w	
1142 w		

Wie W.Hieber zeigen konnte, führt die Basenreaktion, d.h. die Einwirkung methanolischer Alkalilauge auf die Carbonyle des Eisens, Cobalts und neuerdings auch des Mangans und Rheniums zu Carbonylaten ⁸³⁾. Durch Säurezusatz entstehen aus den Salzen die entsprechenden Hydride. Es war nun von großem Interesse, nachzuprüfen, ob eine analoge Umsetzung auch bei substituierten Eisencarbonylkomplexen durchführbar ist. So wurde unter sorgfältigem O_2 -Ausschluß unter denselben Reaktionsbedingungen, wie in der Literatur angegeben, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3$ in N_2 -gesättigter meth. NaOH gelöst und bei Zimmertemperatur gerührt. Die anfangs klare gelbe Lösung zersetzte sich innerhalb kurzer Zeit vollständig. Durch großvolumige Kationen, wie z.B. $\text{Ni}(\text{o-Phen.})_2^{++}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ konnte keine Fällung eines eventuell gebildeten komplexen Fe-Anions erzielt werden.

In einer weiteren Reaktion wurde noch versucht, einen zusätzlichen CO-Austausch gegen Triphenylphosphin zu erreichen. Nach 17-stündigem Erhitzen in einem inerten Solvens bei 100° wurde $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3$ fast quantitativ wieder zurückgewonnen.

d) Umsetzung mit Di-cobalt-octa-carbonyl

Im Gegensatz zu den Metallcarbonylen der 6. Nebengruppe und auch des Eisens ist die Zersetzlichkeit des Di-cobalt-octa-carbonyls sehr hoch. Dieser thermischen Unbeständigkeit, ferner wohl der Tatsache, daß $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ kein gängiges Handelsprodukt im üblichen Sinne ist, dürfte es zuzuschreiben sein, daß über die Möglichkeiten der Komplexbildung dieses Carbonyls mit ungesättigten Systemen bisher wenig berichtet ist.

So entsteht z.B. mit Cyclopentadien unter Aromatisierung des 5-Ringes nach dem Prinzip der Schalenauffüllung für Cyclopentadienyl-metall-carbonyle $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ ⁸⁴⁾ 79).

Ähnlich der Reaktion des Eisens mit Alkinen führt die Umsetzung dieses gemischten Carbonyls mit Butin zu Cyclopentadienyl-cobalt-cyclopentadienon ⁸⁵⁾. Einen sehr interessanten Verlauf nimmt auch die Reaktion von $\text{Hg}[\text{Co}(\text{Co})_4]_2$ mit Benzol in Anwesenheit von katalytisch wirkendem AlCl_3 ⁸⁶⁾. Es bildet sich hierbei, wie bei der Synproportionierung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁸⁷⁾, ein Dreiring-komplex mit zentrisch oberhalb und unterhalb der Ringebene gelagerten CO-Gruppen der Zusammensetzung $[\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{CO})_2]^+$. In zwei weiteren Arbeiten wird über die Umsetzung von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit flüssigem Butadien bzw. Allylbromid berichtet, die zu diamagnetischen Verbindungen der Brutto-Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_6\text{HCo}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ führt. Durch Kernresonanzmessungen konnte eine "nicht klassische, symmetrische Allylstruktur" für die Olefin-liganden in den beiden zuletzt angeführten Kobaltkomplexen wahrscheinlich gemacht werden ⁸⁸⁾.

Ausgehend vom $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gelang es C.Palm erstmals, aufzuzeigen, daß unter verschärften Versuchsbedingungen die entstehenden Carbonylbruchstücke äusserst reaktiv sind und bereitwillig etwa mit Cyclooctatrien reagieren⁸⁹⁾. Die Ausnutzung dieser Beobachtung sollte erlauben, entsprechend den Symmetrieverhältnissen des Cobalts mit Cyclooctadien eine ähnliche Verbindung darzustellen.

Während jedoch die später beschriebene Reaktion mit Cyclohexadien-(1,3) in guten Ausbeuten abläuft, konnte mit dem achthgliedrigen Dien-Ring zunächst kein sichtbarer Erfolg erreicht werden. Man erhält beim Erhitzen von (1,5)- C_8H_{12} mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ in n-Heptan auf 130° unter lebhafter CO-Entbindung eine dunkle Flüssigkeit. Nach Abzug des Solvens hinterbleibt ein fester schwarzer Rückstand, der, wie Lösungsversuche in Benzol, Äther und Petroläther zeigten, nur in ganz geringen Mengen in diesen Solvenzien löslich ist. Beim Einengen solcher Lösungen wurden braune halbfeste Rückstände erhalten, die im IR-Spektrum neben CO auch CH-Banden aufwiesen. Es wurde deshalb in einem größeren Ansatz der gesamte Rückstand mehrmals mit Benzol extrahiert und die benzolische Phase im Wasserstrahlvakuum abgezogen, wobei etwa 1 ml einer dunklen Flüssigkeit zurückblieb. Bei dem anschliessenden Destillationsversuch im HV gingen bei 100° einige Tropfen eines roten Öles über, von dem in mehreren Ansätzen etwa 2 ml einer Co-haltigen Substanz dargestellt werden konnten.

Für die Struktur des so erhaltenen Komplexes kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Zunächst ein $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Co}(\text{CO})_2]_2$, eine Verbindung, die dadurch zustande kommt, daß der Achtring

mit seinen 4 π -Elektronen unter Verdrängung von 2 CO-Molekeln an das zentrale Co tritt, wobei die Erhaltung der brückenbildenden Funktion zweier Carbonyle einen dimeren Typ nahelegt.

Des weiteren stand eine Ringverengung des Achtringes zum Benzolring zur Diskussion, wobei sich eine Verbindung der Zusammensetzung $[(CH_3)_2C_6H_4CoCO]_2$ ergeben könnte. Die Reaktion von Cyclooctadien mit $Cr(CO)_6$ bei 160° führt, wie im Kapitel II,2b bereits näher beschrieben wurde, unter H_2 -Abspaltung zu dem energetisch wohl bevorzugten 6π -Elektronensystem des Dimethylbenzols, das sich unter Auflagerung an das $Cr(CO)_6$ zu dem analytisch einwandfrei gesicherten $(CH_3)_2C_6H_4Cr(CO)_3$ umsetzt. Eine gleichartige Reaktionsweise des C_8H_{12} mit $Co_2(CO)_8$ wäre denkbar.

Wie aus der beistehenden Übersicht hervorgeht, in der

Verbindung	C	H	Mol.-Gew.
$[C_8H_{12}Co(CO)_2]_2$	53,83	5,41	446,2
$[(CH_3)_2C_6H_4CoCO]_2$	55,97	5,22	386,2
Gefunden	56,3	5,56	332

die analytisch gefundenen Werte den theoretisch berechneten dieser beiden Verbindungen gegenübergestellt sind, liegt eine Bildung des entsprechenden dimeren Dimethylbenzocobalt-monocarbonyls nahe, das wohl gemäß Abb.14 strukturiert sein könnte.

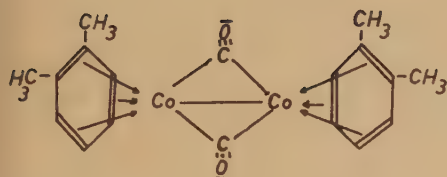
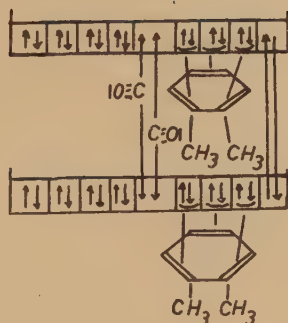


Abb. 14



Weitere Versuche müssen hier jedoch erst einer Verbesserung der Darstellung und Reinigung dieses Produktes gelten, bevor ein endgültiger Strukturbeweis durch genauere Analysendaten möglich sein wird.

3) Zur π -Komplexbildung des sym. Cyclododekatriens-(1,5,9)

Umsetzung mit Eisenpentacarbonyl

Wie aus den vorangehenden Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit des Cyclooctadiens -(1,5) mit Carbonylen von Metallen gerader und ungerader Ordnungszahl ersichtlich wird, ist die Konjugation der Doppelbindungen nicht der entscheidende Faktor für die π -Komplexbildung. Auch die Ringgröße ist von untergeordnetem Einfluß, wie die Vielzahl der Metall-Verbindungen von 4- bis 8-gliedrigen Ringen beweist.

Uns liegt die Vorstellung nahe, daß für die gegenseitige Durchdringung der Elektronenwolken des Metalls und des ungesättigten Kohlenwasserstoffs vor allem die räumlichen Wirkungs-

bereiche der Bindungsradien bedeutsam sind. Die Ausdehnung des Problems der π -Elektronensysteme auf cyclische Oligoene größerer Kettenzahl liess weitergehende theoretische Einblicke in die Bindungsverhältnisse dieser Komplexe erwarten. Es war deshalb von großem Interesse, als vor kurzem durch Umsetzung von Bicyclo-nonatrien-(4,3,0) mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ Cyclononatetraen-molybdän-tricarbonyl dargestellt wurde ⁹⁰⁾. Als Beweis für die Tautomerisierung des bicyclischen Ringsystems kann die Aufnahme eines Mols H_2 bei der katalytischen Hydrierung der Verbindung angesehen werden. Einen völlig neuen Weg zu einem hochgliedrigen Ring-metallkomplex beschritt Wilke ⁹¹⁾. Aus Nickel-acetylacetonat und metallorganischen Katalysatoren erhielt er in Gegenwart von all-trans Cyclododekatrien eine rote, sublimierbare Substanz der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$. Es handelt sich hierbei um einen 12-Ring-nickel(0)-komplex mit zentrisch angeordnetem Metall. In einer Verdrängungsreaktion mit Cyclooctadien entsteht daraus $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}$, eine Umsetzung, die durch den Übergang von der noch unaufgefüllten 16er auf die 18er Elektronenschale des Ni begünstigt ist.

Eigene Untersuchungen über die komplexe Bindemöglichkeit des 12-Ringes begannen wir an den Hexacarbonylen. Bei verschiedenen Temperaturen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durchgeführte Reaktionen führten zu keinem Erfolg.

Dagegen konnte mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Bombenrohr bei 130° eine Umsetzung erreicht werden. Die präparative Methodik wurde weitgehend aus den Erfahrungen mit den 8-Ring-metallverbindungen gestaltet. Allerdings trat nach Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie und anschließender Destillation eine unerwartete Schwierigkeit auf. Die Substanz zersetzte sich

fast vollständig bei einem Destillationsversuch in einer normalen Mikro-apparatur zwischen 130 und 140° Badtemperatur. Es wurde deshalb ein Kölbchen benutzt, das bis zur **Brücke** gleichmäßig aufgeheizt werden konnte, so daß eine Destillation unter schonendsten Bedingungen ohne Überhitzung möglich war.

Nach all den Erfahrungen über die komplexen Eisenverbindungen stand zu erwarten, daß die Reaktionsgleichung im Sinne von



formuliert werden müsse. Auch Cycloheptatrien-eisen-dicarbonyl, von Wilkinson beschrieben, mußte später zugunsten von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ revidiert werden. Es konnte nämlich **HBr** an die noch freie Doppelbindung im Ring addiert werden.

An Hand der Tabelle seien nun die analytisch gefundenen Werte mit den theoretisch berechneten des Cyclododekatrien-eisen-tri- bzw. dicarbonyls verglichen.

	C	H	Fe
$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Fe}(\text{CO})_3$	Ber. 59,62	6,00	18,39
	Gef. 59,83	6,19	18,31

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Fe}(\text{CO})_2$	Ber. 61,33	6,62	20,37

Das für die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Fe}(\text{CO})_3$ zu fordernde Molekulargewicht von 302,14 fand sich in Benzol mit 296 ebenfalls gut bestätigt. Das damit wohl gesicherte Cyclododekatrien-eisentricarbonyl stellt eine viskose orangerote Flüssigkeit dar, die an der Luft nicht allzu beständig ist und sich gut in organischen Solvenzien wie Benzol, Äther, Petroläther löst. Nach der katalytischen Hydrierung in alkoholischer Lösung liegt der Siedepunkt der Verbindung um etwa 20° höher.

Auch ein Spektrenvergleich der aufhydrierten Eisenverbindung mit dem Ausgangsprodukt läßt den Schluß zu, daß der 12-Ring nur mit 4 π -Elektronen koordinativ an das Metall gebunden ist. (Abb.15.)

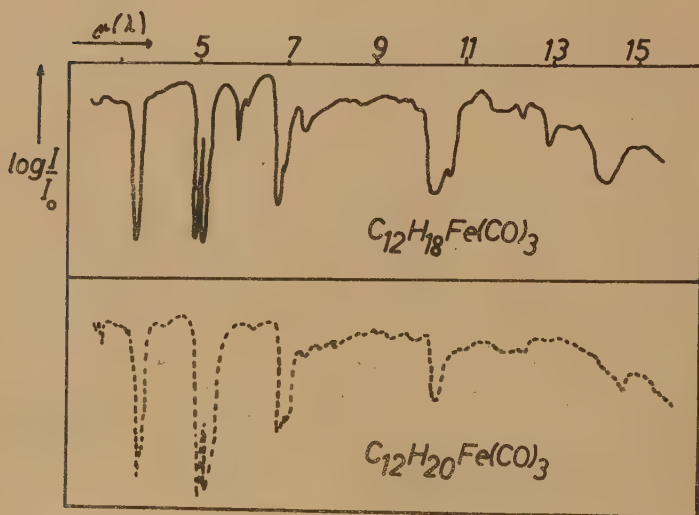


Abb.15

Im unhydrierten Komplex finden sich im C=C-Doppelbindungs-bereich zwei Banden, eine stärkere für den Typ eines "trans"-substituierten Äthylens, eine schwächere für den "cis"-Typ. Beim hydrierten Produkt fehlen beide Banden. Bis auf das Gebiet der C-H "out of plane" Deformationsschwingungen gleichen sich im übrigen die beiden Spektren weitgehend. In diesem Gebiet ist eine für ein "trans"-substituiertes Äthylen charak-

teristische Bande bei 970 cm^{-1} in der nicht hydrierten Substanz sehr stark, in der hydrierten dagegen nur mehr schwach bis mittelstark. Ebenso fehlen zwei in der unhydrierten Verbindung vorhandene starke bis mittelstarke Banden bei 957 bzw. 785 cm^{-1} in dem aufhydrierten Produkt.

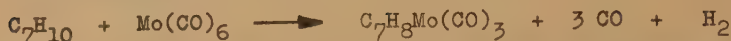
4) π -Komplexbildung des Cycloheptadiens-(1,3)

a) Umsetzung von (1,3)- C_7H_{10} mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zu Cycloheptatrien-molybdän-(0)tricarbonyl

Die systematische Prüfung des zweifach ungesättigten 7-Rings als Komplexligand für Metallcarbonyle wurde zunächst infolge der komplizierteren, mehrstufigen Darstellungsweise dieser Verbindung etwas zurückgestellt ⁹²⁾. Nach neueren Untersuchungen von Hafner und Rellensmann läßt sich jedoch das Dien aus dem heute käuflichen Cycloheptatrien durch Reduktion mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak und anschließende Ammonolyse in Ausbeuten von 8 - 11 g pro Ansatz gewinnen ⁹³⁾. Die Reaktion verläuft quantitativ. Zur Vorsicht wurde die erhaltene farblose Flüssigkeit in einer wirksamen Drehbandkolonne nochmals fraktioniert destilliert und dabei der Vorlauf bis 118° verworfen. Aus drei Ansätzen konnten nach dieser sorgfältig durchgeführten Reinigung etwa 18 g des gewünschten Cycloheptadiens-(1,3) dargestellt werden.

Die erste Umsetzung wurde in n-Heptan mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ durchgeführt. Nach Erreichung der Siedetemperatur trat sehr rasch Rotverfärbung der Reaktionslösung ein. Der nach Einengung zur Trockene verbliebene Rückstand wurde durch gelindes Erwärmen von nicht umgesetztem $\text{Mo}(\text{CO})_6$ befreit und dann im HV sublimiert. Pro Ansatz wurden jeweils nur einige

rote Kristalle isoliert, deren C-H Analyse einen Reaktionsablauf im Sinne von



nahelegt. Analytisch ließ sich allerdings eine eindeutige Zuordnung der zur Diskussion gestellten Verbindungen nicht treffen, da nur der Metall- und Sauerstoffwert des Cycloheptadien-molybdän-tetracarbonyls bzw. Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyls sich wesentlich voneinander unterscheiden (s.Tab.).

Da nach chromatographischer Reinigung nur etwa 15 mg der Substanz zur Verfügung standen, war eine Metallanalyse nicht durchführbar.

		C	H	O	Mo
$\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$	Ber.	44,14	2,92	17,64	35,26
	Gef.	43,94	2,92		

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Mo}(\text{CO})_4$	Ber.	43,72	3,34	21,18	31,75

An der Identität unserer Testsubstanz mit dem Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Cycloheptatrien ist nach einem Vergleich charakteristischer Frequenzen bei der Verbindungen wohl nicht mehr zu zweifeln. Das Auftreten von 3 CO-Banden beim Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl ist auf die ungleichmäßige Verteilung des π -Elektronensextetts in diesem 7-Ringsystem zurückzuführen ¹⁵⁾.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ [cm ⁻¹]			Reaktionsprodukt aus Cycloheptadien-(1,3) u. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [cm ⁻¹]		
2924	1456	996	2924	1456	996
2890	1435	978	2882	1433	989
2849	1399	884	2833	1397	882
1992	1355	840	1992	1351	839
1934	1311	782	1934	1309	784
1908	1232		1908	1229	
1531	1198		1532	1198	
1529	1172		1529	1171	

Die auffallend schlechte Ausbeute bei der oben angeführten Aromatisierungsreaktion und der noch zu erörternden des Cyclohexadiens läßt den Schluß zu, daß den beiden Reaktionen wohl ein anderer Mechanismus zu Grunde liegt, als wir ihn bei der Bildung des o-Xylol-chrom-tricarbonyls aus Cyclooctadien-1,5 und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ vorschlugen.

b) Cycloheptadien-(1,3)-eisentricarbonyl

Als ein weiterer Beweis dafür, daß erst im Verlauf der Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit C_7H_{10} der 7-Ring durch Ablösung zweier Wasserstoffatome ein Elektronensextett ausbildet, kann die Reaktion mit Eisencarbonylen angeführt werden. Während das Dien mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im offenen wie auch geschlossenen System nur unvollständig reagiert, gelingt es, mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in relativ guten Ausbeuten eine Umsetzung im Sinne der Gleichung

$$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12} + 3 \text{C}_7\text{H}_{10} \longrightarrow 3 \text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3 + 3 \text{CO}$$

zu Cycloheptadien-(1,3)-eisentricarbonyl durchzuführen. Die Verbindung ist durch ihre analytischen Daten einwandfrei gesichert. Die Hoffnung, an diesem Eisenkomplex den 7-Ring analog dem $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ ⁹⁴⁾ durch Abspaltung eines Hydridanions mittels Trityltetrafluorborat zu aromatisieren, ließ sich nicht erfüllen.

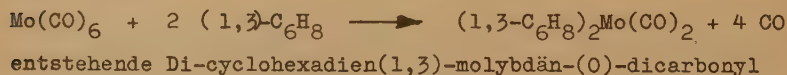
Die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Reaktionen von C_7H_{10} mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gaben keinen Anhaltspunkt für die Bildung eines π -Komplexes. Dagegen läßt sich aus dem IR-Spektrum entnehmen, daß mit Cycloheptatrien und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei erhöhter Temperatur wohl eine Reaktion stattgefunden hat. Nach Abzug des Solvens und anschließender chromatographischer Reinigung lassen sich auf der Säule

zwei verschieden schnell wandernde Zonen trennen. Die rascher laufende rote Phase zeigt CO- und Ringbanden.

5) Zur π -Komplexbildung des Cyclohexadiens-(1,3)

a) Umsetzung mit den Hexacarbonylen

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die π -Komplexbildung cyclischer Diene war nunmehr noch die Reaktionsbereitschaft des (1,3)-Cyclohexadiens gegenüber Metallcarbonylen zu prüfen. Bisher war von diesem in Kombination mit Carbonylresten nur ein Derivat des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im flüssigen, diamagnetischen (1,3)- $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ beschrieben worden ⁷⁶⁾. Für das Verhalten des Cyclopentadiens ist es charakteristisch, daß es bevorzugt unter Ausbildung eines anionischen 5-Ringes mit Carbonylen reagiert. Wir fanden bei der Umsetzung des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit überschüssigem (1,3)-Cyclohexadien beim Kochen am Rückfluß in Heptan eine sehr langsam verlaufende CO-Abspaltung. Das dabei gemäß



entstehende Di-cyclohexadien(1,3)-molybdän(0)-dicarbonyl wurde durch Sublimation und chromatographische Reinigung als gelber, gut kristallisierender Elementkomplex isoliert, der sich, ohne zu schmelzen, ab 90° unter Dunkelfärbung zu verändern beginnt. Er ist leidlich luftbeständig, während in organischen Solvenzien, wie Benzol oder Petroläther, in denen er sich vorzüglich löst, rasch Oxydation eintritt. Die beim freien Cyclohexadien-(1,3) bei 2865 und 2817/cm auftretenden IR-Schwingungen der Methylgruppen verschieben sich im Komplex nach 2890 und 2841/cm, die Doppelbindungsfrequenzen von 1600 und 1577 nach 1468, 1447 und 1437/cm.

Die CO-Valenzschwingungen treten im Komplex bei 1988, 1938 und 1905 in CS_2 -Lösung und bei 1970, 1912 und 1880/cm in KBr auf. Wir nehmen einen oktaedrisch gebauten xenon-konfigurierten Komplex an, in dem die beiden Dien-Reste jeweils cis-Positionen besetzen.

Einen völlig unerwarteten Verlauf nahm die Reaktion des Cyclohexadiens mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Nach 15 - 20 stündigem Kochen in Heptan entstand eine schmutzig grüngelbe Lösung, die nach Abzug des Solvens und anschliessender HV Sublimation in Ausbeuten von 20 - 50 mg/Ansatz gelbe, noch durch schwerer flüchtiges Öl verunreinigte Kristalle lieferte. Auch längere Reaktionszeit wie höhere Temperatur in einem anderen Lösungsmittel lieferte kein besseres Ergebnis. So wurden in zahlreichen Ansätzen schliesslich insgesamt $\sim 0,5$ g Rohprodukt dargestellt und sorgfältig chromatographisch gereinigt. Die Analysenergebnisse waren weder mit einem von zwei Dien-Ringen substituierten $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Einklang zu bringen, noch stimmten sie für ein $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$.

Als Arbeitshypothese galt zunächst die Vorstellung, daß in dem gelben Komplex ein noch immer nicht ganz analysenreines Cyclohexadien-chrom-tetracarbonyl vorliegen würde, das vielleicht in einer weiteren Verdrängungsreaktion zusätzliche 3 CO Liganden gegen einen Aromaten austauschen könnte. Ein entsprechend angesetzter Versuch mit Benzoesäureester brachte jedoch unverändert das Ausgangsprodukt zurück. Erst die genaue Analyse des IR-Spektrums ergab die Aufklärung.

Unter Abspaltung von Wasserstoff war bei der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Cyclohexadien-(1,3) Benzol-chrom-tricarbonyl entstanden. Die Reaktion muß demnach folgendermaßen formuliert werden



Die Analysenwerte sind damit in guter Übereinstimmung, wie aus der Tabelle für die verschiedenen diskutierten Verbindungen zu ersehen ist.

		C	H	Cr
$(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Cr}(\text{CO})_2$	Ber.	62,67	6,01	19,39
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$	Ber.	49,19	3,03	21,30
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ - - -	Ber.	50,42	2,91	24,06
Gefunden		50,47	2,82	24,28

Das Spektrum ist in allen Einzelheiten völlig identisch mit dem auf direktem Weg aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Benzol dargestellten $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, wie aus beistehender Tabelle zu entnehmen ist.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ [cm^{-1}]		Reaktionsprodukt aus Cyclohexadien-(1,3) u. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [cm^{-1}]	
1971	1015	1971	1016
1874	978	1874	978
1443	900	1448	902
1403	784	1406	791
1376	668	1385	668
1157	665	1159	665
1146		1148	

Beim Mischschmelzpunkt beider Verbindungen trat keine Depression ein.

Entgegen der mit relativ guter Ausbeute ablaufenden Ringverengungs- und Aromatisierungsreaktion des Cyclooctadiens-(1,5) ist beim 6- und 7-Ring die Ausbildung eines Elektronensextetts bei der π -Komplexbildung nur wenig begünstigt. Dies mag zum Teil mit den unter dem Sammelbegriff Pitzer-Spannung verstandenen, besonders stark wirkenden Abstoßungskräften zwischen den Methylengruppen gerade im Bereich mittlerer Ringe in ursächlichem Zusammenhang stehen. Damit könnte

eine Ausweichreaktion in ein energetisch günstiger liegendes System erleichtert sein. Uns liegt jedoch die Vorstellung nahe, daß ein unterschiedlicher Reaktionsmechanismus dafür verantwortlich ist. Wie das Kalottenmodell des Cyclodekans zeigt, stoßen die H-Atome oben und unten im Ringinnern nahezu zusammen. Es bedarf nur eines kleinen Energiestoßes, um innerhalb des Moleküls oder auch nach außen eine Wasserstoffwanderung auszulösen. Im Schoße der Reaktion wäre dabei sehr wohl auch die Bildung von Formaldehyd denkbar, da synchron mit der fortschreitenden Bindung des Ringes an das Metall eine Ablösung von CO einhergeht. Für den 6- und 7-Ring sind diese Überlegungen nicht gültig. Man könnte sich in einer Art Disproportionierungsreaktion hier eine zwischenmolekulare Wasserstoffverschiebung vorstellen. Zusammen mit der Bildung des komplex gebundenen Benzols entsteht dann durch Hydrierung einer zweiten Dien-molekel Cyclohexen bzw. Cyclohexan.

b) Zur Reaktion von Di-cobalt-octa-carbonyl mit
Cyclohexadien-(1,3)

Sehr überraschend für uns war die hohe Reaktionsbereitschaft des Cyclohexadiens-(1,3) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Wie schon bei der Darstellung des $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ erstmals gezeigt werden konnte, erwies sich auch hier ein rasches Erhitzen der beiden Komponenten in n-Heptan auf 130° als sehr günstig. Die zunächst dunkelbraune Lösung nahm nach etwa zweistündiger Reaktionsdauer einen helleren Farbton an. Beim Erkalten kristallisierten bereits rote Kristalle aus. Für eine quantitative Weiterverarbeitung war es zweckmäßig, nach Abzug des Solvens den gesamten Rückstand mit Äther zu extrahieren,

wobei sich in der Lösung je nach Größe tiefschwarze bis orangerote Kristalle abschieden. Die Feinreinigung erfolgte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus THF; Sublimationsversuche führten nur zur Zersetzung.

Die Molekulargewichtsbestimmung charakterisiert die Substanz als ein monomeres $C_6H_8Co(CO)_2$. Damit ergab sich hier erstmals bei substituierten Kobaltcarbonylen Paramagnetismus. Die gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten

$$\chi_{Mol}^{293^{\circ}K} = (249,5 \cdot 10^{-6}) \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{Mol}^{193^{\circ}K} = (432,5 \cdot 10^{-6}) \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{Mol}^{90^{\circ}K} = (822,0 \cdot 10^{-6}) \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

entsprechen einem effektiven magnetischen Moment,

$$\mu_{eff.} = 1,06 \text{ B.M.},$$

das bedeutet nicht ganz ein ungepaartes Elektron. Die Reaktionsgleichung kann deshalb wohl vorerst im Sinne von



angenommen werden. Die nach Umkristallisation aus THF zitronengelben Kristalle sind an der Luft gut beständig und zersetzen sich, ohne zu schmelzen, ab 137° . Eine Dipolmessung konnte wegen der zu geringen Löslichkeit in Benzol nicht erfolgen.

Für monomeres Cyclohexadien-cobalt-dicarbonyl ist wohl die nachfolgende Besetzung des sp^3 -hybridisierten Metalls mit einem unpaaren Elektron zu erwarten (Abb. 16).

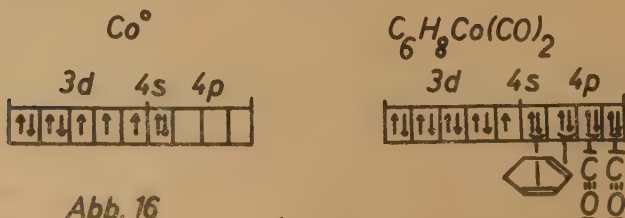


Abb. 16

Die paramagnetische Verbindung bietet reizvolle Probleme.

Es sollte z.B. möglich sein, das in der metallorganischen Chemie vielfach verwendete NO-Radikal in die komplexe Kobaltverbindung unter Verdrängung einer CO-Gruppe einzulagern. Es zeigte sich allerdings, daß bei längerem NO-Einleiten in eine Lösung von $C_6H_8Co(CO)_2$ in THF eine teilweise Zersetzung des Ausgangsproduktes erfolgte, während bei kürzerer NO-Behandlung keine sichtbare Veränderung des Komplexes eintrat. Auch die übrigen Versuche, etwa mit Halogen, Wasserstoff oder Na eine Reaktion zu erreichen, hatten keinen Erfolg.

So bleibt trotz der neuesten Erkenntnisse über das reaktive Verhalten von Cyclohexadienverbindungen die Struktur der von uns in Ausbeuten bis zu 73% dargestellten Kobaltverbindung noch weithin unaufgeklärt.

Das IR-Spektrum läßt auf Grund von Vergleichen mit $(C_6H_8)_2Mo(CO)_2$ und $C_6H_8Fe(CO)_3$ auf einen koordinativ gebundenen, sonst unveränderten Cyclohexadienring schließen. Dagegen treten drei in ihren Frequenzen sehr verschiedene CO-Valenzschwingungen auf, von denen zwei mit 2008 und 1980 cm^{-1} einem endständigen Metall-CO zuzuordnen wären. Eine dritte sehr starke CO-Bande bei 1773 cm^{-1} deutet mehr auf eine organische Keto- oder Aldehydgruppe. Für ein Brücken-CO ist die Frequenz der dritten CO-Bande zu niedrig im Vergleich zu $Co_2(CO)_8$. Eine Kernresonanzmessung könnte vielleicht die Strukturaufklärung dieser Verbindung erleichtern.

In jüngster Zeit wurde eine Kobaltverbindung der Zusammensetzung $[C_6H_8Co(CO)_2]_2$ in der Literatur beschrieben⁹⁵⁾. Lediglich auf Grund der kürzerwelligen starken CO-Bande, die auch in der von uns aufgefundenen Substanz auftritt, schlossen die Autoren auf den dimeren Charakter dieser Verbindung. Es fehlen dabei vorerst Angaben über das Molgewicht sowie den Magnetismus.

c) Umsetzung des Cyclohexadiens-(1,3) mit Di-mangan-deka-carbonyl

Über die Möglichkeit der π -Komplexbildung von ungesättigten Ringsystemen mit $Mn_2(CO)_{10}$ liegt bisher im Vergleich zu den Reaktionen der anderen Schwermetallcarbonyle nur wenig Material vor.

So konnte C.Palm im Arbeitskreis bei der Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit einem Isomerengemisch des Cyclooctatriens ein gelbes Öl isolieren, dessen Identifizierung und exakte Strukturaufklärung jedoch wegen Ausbeute- und Reinigungsschwierigkeiten vorerst noch nicht durchführbar war ³⁶⁾. Eine amerikanische Arbeitsgruppe erhielt in interessanter und das Verhalten des 8-Ringes völlig neu beleuchtender Reaktionsweise bei der Umsetzung von Cyclooctatetraen mit $Mn_2(CO)_{10}$ Tetrahydropentalenyl-mangan-tricarbonyl bestehender Zusammensetzung ⁹⁶⁾ (Abb.17).



Abb. 17

In der Folge berichteten Wilkinson und Winkhaus ⁹⁷⁾ über die Reaktion von $Mn_2(CO)_{10}$ mit Cyclohexadien-(1,3), wobei sie mit der Bildung des gelben, bei 76° schmelzenden Cyclohexadienyl-mangan-tricarbonyls ein völlig neuartiges Verhalten dieses 6-Ringsystems aufzeigen konnten. Durch die bei der Auflagerung auf das zentrale $Mn(+1)$ auftretenden

π -Bindungen wird das in freiem Zustand nicht bekannte Cyclohexadienylsystem stabilisiert.

Die Autoren konnten diesen Umsatz bei 160° aus den beiden Komponenten erreichen. Frühere eigene Versuche, bei 100° in siedendem n-Heptan das ungesättigte Ringsystem mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zur Reaktion zu bringen, hatten im Gegensatz dazu nicht zu dem gleichen Produkt geführt. Nach der Aufarbeitung konnte ein gelbes Sublimat erhalten werden, das sich bei 150° schnell zersetzte. Im IR-Spektrum des Produktes waren außer starken Carbonylbanden keine wesentlichen Absorptionslinien im CH-Bereich beobachtet worden. Es dürfte hier wohl ein etwas verunreinigtes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ vorgelegen haben. Die Bildung des $\text{C}_6\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$ scheint demnach erst bei höheren Temperaturen einzutreten.

Die weiterhin in unserem Arbeitskreis durchgeführten Untersuchungen beweisen das Vorliegen des Cyclohexadienylringes auch in einem kationischen Eisenkomplex $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ⁹⁸⁾.

d) Verdrängungsreaktionen am Cyclopentadienyl-cobalt-dicarbonyl

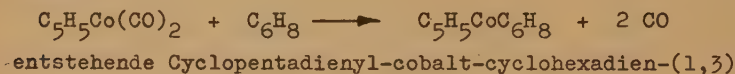
Durch die neue präparative Methodik der Bestrahlung mit aktivierendem UV-Licht ist es in letzter Zeit gelungen, auch solche ungesättigten Systeme zur Komplexbildung zu bringen, die unter normalen Reaktionsbedingungen polymerisieren und Zersetzungen unterliegen. So wurden mittels photolytischer Anregung Umsetzungen von Butadien und Äthylen mit verschiedenen ringsubstituierten Metallcarbonylen durchgeführt ⁶²⁾. Ebenso konnte Nakamura durch UV-Bestrahlung eines $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2/\text{C}_8\text{H}_8$ -Gemisches die beiden CO-Liganden substitutiv durch zwei Doppelbindungen des 8-Ringes er-

setzen. Die koordinativ am Metall nicht beanspruchten Doppelbindungen lassen sich am Komplex katalytisch hydrieren⁹⁹⁾.

Dieses Ergebnis regte uns dazu an, auch mit Cyclohexadien-(1,3) eine analoge Substitution an $C_5H_5Co(CO)_2$ zu versuchen. Bei den zunächst in n-Heptan bzw. Dibutyläther unter Rückfluß bis zu 160° angesetzten Reaktionen konnte keine CO-Entbindung beobachtet werden.

Ebenso trat bei einem Bombenrohrversuch, bei dem die Temperatur bis auf 180° gesteigert wurde, keine äusserlich sichtbare Veränderung ein. Das Ausgangsmaterial liess sich jeweils fast quantitativ zurückgewinnen.

Erst bei der Anwendung der oben erwähnten UV-Bestrahlung war der Umsatz des $C_5H_5Co(CO)_2$ mit dem 6-Ring in n-Heptan als inertem Lösungsmittel erfolgreich. Das dabei gemäß



wurde durch chromatographische Reinigung und anschliessende HV-Destillation als dunkelroter, bei 34° erstarrender Komplex isoliert.

Die Struktur der Verbindung ist wohl im Sinne des beistehenden Bildes wiederzugeben (Abb. 18).

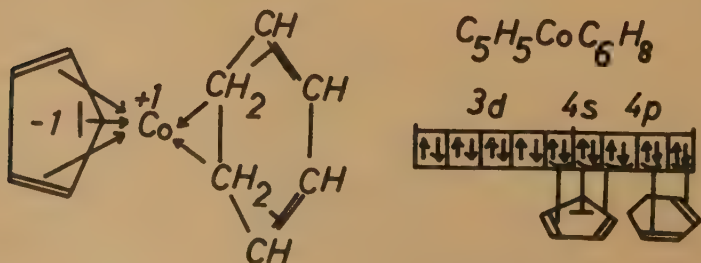


Abb. 18

Eine analoge Umsetzung konnte im weiteren Verlauf der Arbeit auch mit Dimethylbutadien-(2,3) durchgeführt werden. Dabei bildet sich nach



das entsprechende Cyclopentadienyl-cobalt-dimethylbutadien-(2,3), das in Form dunkelroter, wohlausgebildeter Kristalle vom Schmelzpunkt 46° isoliert wurde und analog dem oben angegebenen Schema strukturiert sein dürfte.

Das zentrale Kobaltmetall erreicht in diesen beiden Verbindungen durch Einbeziehung von 5 π -Elektronenpaaren, von denen 3 nach unserer Auffassung aus dem aromatisierten C_5H_5 -Anion und 2 aus dem freien Dien stammen, die nächst höhere stabilisierende Edelgaskonfiguration.

C. Experimenteller Teil

1) Chromhexacarbonyl

Zur Synthese des zur Darstellung von Aromaten-chrom-tricarbonylen in größeren Mengen erforderlichen Chromhexacarbonyls wurde auf das von W.Hafner ausgearbeitete und von K.Öfele für größere Ansätze weiterentwickelte Druckverfahren zurückgegriffen¹⁰⁰⁾.

Käufliches, wasserfreies CrCl_3 wird in einer Schwingmühle unter Zusatz von Methanol feinst vermahlen. Das feinverteilte Produkt wäscht man mit Methanol, bis das ablaufende Filtrat farblos bleibt, und trocknet es bei 120° . 10 g (0,063 Mol) davon werden zusammen mit 10 g (0,37 Mol) Al-Pulver, 5 g (0,037 Mol) gut pulverisiertem AlCl_3 und 50 ml abs. Benzol in einem Glaseinsatz in einen Rotierautoklaven von 180 ml Druckraum gebracht. Nach gründlichem Spülen mit CO preßt man 250 - 300 at des Gases auf und erhitzt etwa 24 Stunden auf 140° . Um während der Reaktion eine gute Durchmischung zu gewährleisten, werden einige Stahlkugeln beigegeben. Außerdem neigt man den Autoklaven so weit wie möglich in die Horizontale. Nach Erkalten und Abbrennen des CO zieht man das restliche Benzol an der Wasserstrahlpumpe ab und sublimiert das entstandene Cr(CO)_6 in einem Sublimationsgefäß mit zylindrischem Kühleinsatz im HV bei $60 - 70^\circ$ ab. Die Ausbeute beträgt maximal 9,2 g (66% d.Th., bez. auf CrCl_3). Zur Reinigung von anhaftenden organischen Nebenprodukten wird das gewonnene Rohprodukt zweckmäßig nochmals aus CCl_4 umkristallisiert und resublimiert. Nachdem späterhin auch ein 1 l - Autoklav mit einem Betriebsdruck von 300 at zur Verfügung stand, wurde folgender größerer Ansatz mit Erfolg durchgeführt.

50 g (0,315 Mol) CrCl_3 , 50 g (1,85 Mol) Al, 30 g (0,22 Mol) AlCl_3 und 300 ml Benzol wurden nach Aufpressen von 220 at CO langsam auf die nötige Reaktionstemperatur aufgeheizt. Da der Betriebsdruck während der Umsetzung innerhalb von zwei Tagen beträchtlich abnahm, wurden nach diesem Zeitraum nach Abkühlung nochmals 220 at aufgepresst. Zur Aufarbeitung war es notwendig, zuerst in einem 2 l - Kolben vorsichtig zu hydrolisieren und dann durch Wasserdampfdestillation das gebildete $\text{Cr}(\text{CO})_6$ überzutreiben. Die Ausbeute betrug 53 g (76% d.Th., bez. auf CrCl_3).

2) Tricarbonyl-chrom-(0)-benzoesäuremethylester

In einem sorgfältig mit N_2 gespülten 100 ml-Kolben, ausgerüstet mit Rückflußkühler, Hg-Rückschlagventil und N_2 -Zuleitungsrrohr, wurden 7 g (0,0318 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 40 ml (43,75 g; 0,32 Mol) Benzoesäuremethylester 12 Std. bei einer Ölbadtemperatur von 230° am Rückfluß erhitzt. Sofort nach Erreichung der Siedetemperatur trat eine lebhafte CO-Entwicklung ein, verbunden mit einer Sublimation von $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Bereits nach 1 Std. hatte sich eine tief orangerote Flüssigkeit gebildet. Die Lösung wurde unter N_2 -Nachgabe abgekühlt und im Kühler hochsublimiertes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch Drehung der Apparatur um 90° abgespült.

Nach insgesamt siebenmaligem Wiederaufnehmen des Carbonyls in die flüssige Phase wurde eine fast vollständige Umsetzung erreicht. Es lag am Ende der Reaktion eine tief dunkelrote Flüssigkeit vor, die im Vakuum zwischen $50 - 60^\circ$ in einem hohen Schlenkrohr abdestilliert wurde.



Abb. 19

Nach Abziehen des nicht umgesetzten Esters wurde der Rückstand am Hochvakuum zwischen 80° - 90° bei schwach nach vorn geneigter Lage des Schlenkrohrs (Abb. 19) sublimiert. Als Vorlauf bei den beiden ersten Sublimationen bildete sich eine leicht flüchtige, orangerote Flüssigkeit, die leicht von den schwerer flüchtigen orangen Kristallen abgetrennt werden konnte. Als Rückstand verblieb ein grünes Produkt.

Ausbeute: 5,7 g (65,8% d.Th., bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$)

Der Schmelzpunkt der luftbeständigen orangefarbenen Kristalle liegt bei $93 - 95^{\circ}$. Ihre Zersetzung beginnt ab 200° .

$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (272,2) Ber.: Cr 19,11 C 48,54 H 2,96
Gef.: Cr 19,14 C 48,69 H 3,0

Mol.-Gew. 275 (kryoskopisch in Benzol).

Die Metallanalysen wurden folgendermaßen ausgeführt:

Nach dem Aufschluß von etwa 40 - 50 mg Substanz mit Na_2O_2 in der Wurzschmittbombe wurde die Schmelze vorsichtig in möglichst wenig Wasser gelöst und das Peroxyd verkocht. Da ein Teil des Chroms als Cr^{III} in der Lösung vorlag, wurden zur Oxydation 5 ml Bromwasser zugegeben. Dann wurde kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung gab man zur Entfernung des überschüssigen Broms 5 ml 5%iger Phenollösung zu. Die so oxydierte Lösung wurde in einem verschließbaren Kolben auf 400 ml verdünnt. Dazu gab man 4 g KHCO_3 , dann 25 ml 50%iger H_2SO_4 , und zwar so viel, bis die Lösung nach Orange umschlug. Dann

setzte man noch 2 g KJ zu und schließlich den Rest an H_2SO_4 . Das ausgeschiedene J_2 wurde nach kurzem Stehenlassen der Lösung mit $n/10 Na_2S_2O_3$ titriert.

3) Verseifung des Esters zur Tricarbonyl-chrom-(o)-benzoesäure

In einem N_2 -gefüllten Kolben, versehen mit Rückflußkühler, Hg-Rückschlagventil und N_2 -Zuleitungsrohr, wurden 2 g (0,0073 Mol) $(OC)_3CrC_6H_5COOCH_3$ mit 40 ml N_2 -gesättigter 0,625 molarer methylalkoholischer NaOH (1 g NaOH in 40 ml Alkohol gelöst) 20 Min. am Rückfluß gekocht. Die ursprünglich orange Lösung schlug dabei nach Gelb um. Nach Ansäuern mit konz. HCl, bei dem die orangerote Farbe wieder auftrat, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Bei dem hier angegebenen Verfahren sublimierten zunächst zwischen $80 - 90^\circ$ etwa 50 mg nicht verseiften, komplex gebundenen Esters, vermischt mit ein paar weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 120° , vermutlich C_6H_5COOH . Bei 170° im HV sublimiert dann sehr rasch $(OC)_3CrC_6H_5COOH$.
Ausbeute: 1,5 g (79,1% d.Th., bez. auf $(OC)_3CrC_6H_5COOCH_3$)
 $HO_2CC_6H_5Cr(CO)_3$ (258,2) Ber.: Cr 20,14 C 46,52 H 2,34
Gef.: Cr 20,12 C 46,69 H 2,50

4) Potentiometrische Titration von C_6H_5COOH und $(OC)_3CrC_6H_5COOH$ (101).

Die potentiometrische Titration der beiden Säuren wurde mit Hilfe eines pH-Ionostaten in sorgfältigst N_2 -gesättigtem 41 Vol.% Äthylalkohol mit $n/10 NaOH$ unter ständigem Rühren in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Nach jeder Laugenzugabe wurde 5 Minuten zur Einstellung des pH-Wertes gewartet. Es wurden dabei folgende pH-Werte gemessen:

Einwaage an $(OC)_3CrC_6H_5COOH$
60,5 mg (Temp. $31^\circ C$)

Einwaage an C_6H_5COOH
60,09 mg (Temp. $28^\circ C$)

Verbrauch an Lauge ml	pH	Verbrauch an Lauge ml	pH
0,0	3,7	0,0	3,84
0,1	3,78	0,13	3,98
0,22	3,86	0,46	4,26
0,30	3,93	0,57	4,35
0,40	4,0	0,65	4,40
0,51	4,07	0,76	4,47
0,59	4,13	0,85	4,51
0,66	4,19	0,97	4,57
0,77	4,27	1,09	4,63
0,87	4,35	1,21	4,68
1,0	4,43	1,32	4,73

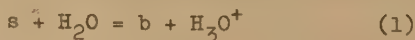
Die Glaselektrode spricht ab pH 10 nicht mehr exakt auf die H-Ionenkonzentration an. Deshalb ist hier eine Korrektur notwendig. Die Werte kann man aus einer graphischen Darstellung entnehmen, die von der Firma F. und M. Lautenschläger mit dem pH-Ionostaten geliefert wurde.

Der P_k der beiden Säuren wurde nach Hägg¹⁰²⁾ mit folgender Formel berechnet:

$$\frac{C_{H_3O^+} \cdot (C_B + C_{H_3O^+} - C_{OH^-})}{C - C_B - C_{H_3O^+} + C_{OH^-}} = k_S \quad (3)$$

Da die OH^- -Ionenkonzentration im Vergleich zur H^+ -Ionenkonzentration sehr klein ist, wurde sie für die Berechnung nicht berücksichtigt. Die verwendete Gleichung sei hier kurz abgeleitet.

Eine Säure (s) protolysiert in Wasser nach der Formel



Bei Gleichgewicht gilt dann

$$\frac{c_b \cdot C_{H_3O^+}}{c_s \cdot C_{H_2O}} = k \quad \text{bzw. man erhält, da } C_{H_2O} \text{ in verdünnten Lösungen praktisch konstant ist,}$$

$$\frac{c_b \cdot C_{H_3O^+}}{c_s} = C_{H_2O} \cdot k = k_s \quad (2)$$

Die Protolysenkonstante k_s ist **identisch** mit der klassischen Dissoziationskonstante der Säure und wird als Maß für die Säurestärke angegeben. Beim Lösen einer schwachen Säure (s) in Wasser wird das Gleichgewicht (1) nie ganz nach rechts verschoben, so daß die Anfangskonzentration C der Säure gleich ist $c_s + c_b$. Dabei ist es zweckmäßig, sich vorzustellen, daß das ganze System vor dem Lösen nur aus den beiden Stoffen $s + H_2O$ besteht. Die Autoprotolyse des H_2O soll zu den protolytischen Reaktionen zählen, die erst beim Lösen erfolgen.

Bei der Titration sei die Gesamtmenge der jeweils zugesetzten Base gleich C_B . Als starke Base ist das OH^- vollständig in die korrespondierende Säure s protolysiert, formell nach der Gleichung: $OH^- + H_2O \longrightarrow H_2O + OH^-$. Die Konzentration von s ist somit C_B . Man kann nun folgendes Schema für die Gleichgewichtsreaktionen aufstellen:

Ausgangsstoffe	Gebildete Basen	Gebildete Säuren
s in der Konz. C	b in der Konz. c_b	---
B in der Konz. C_B	---	s in der Konz. C_B
H_2O	OH^- in der Konz. C_{OH^-}	H_3O^+ in der Konz. $C_{H_3O^+}$

Das Gleichgewicht bei diesen Reaktionen hat sich dann eingestellt, wenn die Summe der gebildeten Basen gleich ist der Summe aller gebildeten Säuren.

Folglich ist: $c_b + c_{OH^-} = c_B + c_{H_3O^+}$

$$c_b = c_B + c_{H_3O^+} - c_{OH^-}$$

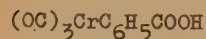
und $c_s = C - c_b = C - c_B - c_{H_3O^+} + c_{OH^-}$

Werden diese Werte von c_b und c_s in (2) eingesetzt, so erhält man die obige Gleichung (3).

Für die Berechnung der P_k -Werte der beiden Säuren wurden die gleichen Konzentrationsbereiche aus den Titrationskurven ausgewählt.

Titrierte Menge an $(OC)_3CrC_6H_5COOH$: 56,795 mg (Verlust 6,2%)

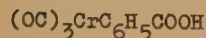
$$C = 4,92 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/ltr}$$



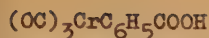
pH	4,43	4,51	4,60	4,69	4,80	4,92
----	------	------	------	------	------	------

$k_s (10^{-5})$	3,32	3,27	3,15	3,05	2,85	2,64
-----------------	------	------	------	------	------	------

$k_s = 3,05 \cdot 10^{-5}$



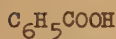
ml	pH	Korrektur	ml	pH	ml	pH
1,1	4,52		1,45	4,78	3,64	5,55
1,23	4,62		1,56	4,82	3,89	5,67
1,35	4,75		1,67	4,86	4,05	5,75
1,47	4,87		1,83	4,92	4,19	5,85
1,56	5,0		1,97	4,97	4,45	6,05
1,79	5,16		2,07	5,0	4,57	6,18
1,86	5,39		2,18	5,03	4,69	6,37
1,90	5,67		2,35	5,08	4,78	6,50
2,02	6,08		2,58	5,16	4,83	6,74
2,06	6,31		2,92	5,24	4,88	7,03
2,10	6,63		3,02	5,31	4,91	7,72
2,13	7,25		3,19	5,37	4,92	8,23
2,15	7,75		3,40	5,45	4,97	9,84
					4,99	9,98



ml	pH	Korrektur
2,18	8,93	
2,22	9,65	
2,28	10,17	10,21
2,35	10,4	10,41
2,42	10,53	10,64
2,51	10,72	10,86
2,60	10,77	10,92
2,70	10,87	11,04
2,82	10,95	11,14
2,93	11,02	11,22
3,04	11,08	11,30
3,18	11,13	11,36
3,33	11,19	11,44
3,46	11,22	11,48
3,70	11,28	11,58
4,00	11,35	11,68
4,28	11,40	11,72
4,57	11,45	11,80
4,95	11,55	11,96



ml	pH	Korrektur
5,03	10,26	10,34
5,07	10,40	10,50
5,12	10,55	10,65
5,21	10,72	10,86
5,28	10,84	11,0
5,39	10,95	11,14
5,47	11,0	11,2
5,58	11,07	11,29
5,66	11,11	11,33
5,75	11,16	11,40
5,69	11,23	11,52
6,15	11,30	11,60
6,36	11,35	11,67
6,75	11,42	11,76



pH	4,58	4,63	4,67	4,71	4,75	4,79
$k_s (10^{-6})$	6,74	6,76	6,89	7,02	7,09	7,12
$k_s = 6,94 \cdot 10^{-6}$						

5) Reduktion des Esters zum Tricarbonyl-chrom-(0)-benzylalkohol

In einem N_2 -gefüllten 250 ml-Kolben mit Rührer, Rückflußkühler und Hg-Rückschlagventil wurden 900 mg (0,003 Mol) $(OC)_3CrC_6H_5COOCH_3$ in 40 ml N_2 -gesättigtem Äther gelöst. Dazu wurde langsam eine 0,527 molare $LiAlH_4$ -Lösung (0,8 g $LiAlH_4$ in 40 ml Äther) zugetropft, wobei eine gelbe Lösung entstand. Nach 15 Min. Kochen am Rückfluß wurde mit 20 ml N_2 -gesättigtem H_2O hydrolysiert und mit verdünnter HCl nachgesäuert.

Nach Abzug des Äthers wurden im Hochvakuum bei 70° einige gelbe Kristalle erhalten. Nach Resublimation zeigten dieselben einen Schmelzpunkt von $83 - 84^{\circ}$.

6) Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Benzdimethylacetal

In ein Bombenrohr mit einem Fassungsvermögen von 320 ml wurden 1 g (0,0045 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 20 g (0,132 Mol) Benzdimethylacetal unter Vakuum eingeschlossen und zunächst 2 Std. auf 150° erhitzt. Dabei löste sich alles Carbonyl unter Gelbfärbung. Nachdem die Temperatur auf 195° erhöht worden war, entstand eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus der nach Abkühlung nur wieder $\text{Cr}(\text{CO})_6$ isoliert werden konnte.

7) Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Benzoesäurenitril

Wie unter 6) wurden 1 g (0,0045 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 20 g (0,194 Mol) Benzoesäurenitril auf 205° erhitzt. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, aus der nach Abdestillieren des Nitrils im HV einige gelbe Kristalle isoliert werden konnten. Als Rückstand erhielt man eine größere Menge eines braunschwarzen Produktes.

Schmelzpunkt unter Zersetzung bei $93 - 96^{\circ}$.

8) Tricarbonyl-chrom(O)-anisol

In einem N_2 -gefüllten, mit Rückflußkühler, Hg-Rückschlagventil und N_2 -Zuleitung versehenen 100 ml - Kolben wurden 3 g (0,0136 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 40 g (0,37 Mol) Anisol drei Tage am Rückfluß gekocht. Dabei wurde in geeigneter Weise mehrmals das in den Kühler hochsublimierte $\text{Cr}(\text{CO})_6$ abgespült. Es entstand eine grünlich-gelbe Lösung. Nach Abzug des Anisols wurden 2 g $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ als Rohprodukt erhalten. Nach dreimaliger Sublimation im HV betrug die

Ausbeute 1,4 g (42% d.Th., bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Schmelzpunkt der gelben Kristalle bei $80 - 82^\circ$.

Vollständige Zersetzung bei 195° .

$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (244,2) Ber.: Cr 21,35 C 49,19 H 3,3
Gef.: Cr 21,15 C 49,49 H 3,4

9) Tricarbonyl-chrom(0)-fluorbenzol

Nachdem zahlreiche Ansätze von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Fluorbenzol durchgeführt worden waren, konnte nach folgendem Verfahren die beste Ausbeute erzielt werden:

In ein Bombenrohr von 80 ml Fassungsvermögen wurden im Vakuum 25 ml (25,5 g; 0,266 Mol) frisch destilliertes Fluorbenzol und 0,7 g (0,0032 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ eingeschlossen. In einem kleinen Autoklaven, der zu ein Viertel mit Benzol gefüllt war, wurde das Einschlußrohr über Nacht auf 260° erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Rohr vorsichtig geöffnet und das gebildete CO abgebrannt. Es wurden nochmals 0,8 g (0,0036 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nachgegeben. Nach insgesamt dreimaligem Abblasen des CO konnten 245 mg (33,2% d.Th., bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$) $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{F}$ gewonnen werden.

Schmelzpunkt der goldgelben Kristalle: $114 - 116^\circ$.

Vollständige Zersetzung bei 175° .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{FCr}(\text{CO})_3$ (232,14) Ber.: Cr 22,40 C 46,56 H 2,17
Gef.: Cr 22,28 C 46,35 H 2,19

10) Umsetzung von $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{F}$ mit Lithiumphenyl

In einem N_2 -gefüllten 100 ml-Kolben mit Rückflußkühler, Hg-Rückschlagventil und Rührer wurden 416 mg (0,0018 Mol) $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{F}$ mit 1,5 ml 1,19 molarer, ätherischer Lithiumphenyllösung 24 Std. bei 20° stehen gelassen. Nach Hydrolyse

mit wenig N_2 -gesättigtem H_2O wurde die gesamte Lösung mit dem ausgeschiedenen LiF in ein Schlenkrohr überführt, der Äther abgezogen und der Rückstand sublimiert. Dabei wurde die Hauptmenge des eingesetzten $(OC)_3CrC_6H_5F$ vermisch mit einer nur unvollständig abtrennbaren Flüssigkeit wiedergewonnen. Als schwerer flüchtiges Nebenprodukt setzte sich ein bräunlicher Ring im Sublimationsrohr ab.

11) Cyclooctadien-(1,5)-molybdän-(O)-tetracarbonyl

In einen mit Rückflußkühler, Hg-Rückschlagventil und seitlicher N_2 -Zuführung ausgerüsteten 100 ml-Kolben, der durch abwechselndes Evakuieren und N_2 -Einleiten luftfrei gemacht ist, gibt man eine Mischung von 2 ml (0,0164 Mol) Cyclooctadien-(1,5), 1 g (0,00378 Mol) $Mo(CO)_6$ und 30 ml N_2 -gesättigtem abs. n-Heptan. Die Lösung, die bereits nach kurzem Erhitzen in einem Ölbad von 125° gelb wird, läßt man 16 Std. unter Sieden am Rückfluß kochen. Nach Abzug des Solvens im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand im Hochvakuum zweckmäßig bei einer Badtemperatur von 80° sublimiert. Bei höherer Temperatur tritt erhebliche Zersetzung des entstandenen $C_8H_{12}Mo(CO)_4$ -Komplexes unter Abscheidung von schwarzem Mo-Metall ein. Nicht umgesetztes $Mo(CO)_6$ läßt sich leicht im Sublimationsrohr von der schwerer flüchtigen, blaßgelben Dien-Verbindung abtrennen.

Ausbeute: 528 mg (44,1% d.Th., bez. auf $Mo(CO)_6$)

$C_8H_{12}Mo(CO)_4$ (316,2) Ber.: C 45,58 H 3,83 Mo 30,35 O 20,24

Gef.: C 45,52 H 4,01 Mo 30,6 O 20,55

Mol-Gew. 299 (kryoskopisch in Benzol):

Beginn der Zersetzung unter leichter Trübung und Dunkelfärbung

bei etwa 93° ; bei 103° schmilzt das bereits schwarze Produkt unter Absublimation weißer Kristalle.

12) Cyclooctadien-(1,5)-chrom(0)-tetracarbonyl

1 g (0,0045 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 1 ml (0,0082 Mol) Cyclooctadien-(1,5) und 30 ml n-Heptan werden, wie unter 11) beschrieben, zwei Tage unter Rückfluß gekocht. Durch Umschwenken wird jeweils in den Kühler sublimiertes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ heruntergespült und wieder der Reaktion zugeführt. Man erhält eine rotbraune Lösung, aus der sich nach Abzug des Lösungsmittels durch Sublimation bei 70° etwa 90 mg Rohprodukt isolieren lassen. Zur Feinreinigung werden die goldgelben Kristalle nochmals bei derselben Temperatur resublimiert. Sie erlaubt eben die Sublimation, die jedoch bereits von einer nicht unbedeutenden Zersetzung des Komplexes begleitet ist.

Ausb.: 25 mg (2% d.Th., bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Zersetzt sich von 70° an unter Dunkelfärbung.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_4$ (272,2) Ber.: C 52,94 H 4,44 Gef.: C 53,04 H 4,46

13) Cyclooctadien-(1,5)-wolfram(0)-tetracarbonyl

1 g (0,0028 Mol) $\text{W}(\text{CO})_6$, 1 ml (0,0082 Mol) Cyclooctadien-(1,5) und 30 ml hochsiedender Petroläther werden, wie unter 11) beschrieben, 15 Std. bei 150° unter Rückfluß schwach erhitzt. Aus der gelbbraunen Lösung lassen sich bei der Aufarbeitung nach mehrmaliger Sublimation im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 100° 20 mg des Komplexes (1,7% d.Th., bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$) erhalten. Die gelben Kristalle werden von etwa 112° an grün bis schwarz, bei 147° schmilzt das nunmehr schwarze Produkt unter Absublimation von $\text{W}(\text{CO})_6$.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_4$ (404,1) Ber.: C 35,66 H 2,99 Gef.: C 35,71 H 3,06

14) Umsetzung von (1,5)-C₈H₁₂ Mo(CO)₄ mit C₆H₈

Wie unter 11) beschrieben, wurden 200 mg (0,0006 Mol) Cyclooctadien-(1,3)-molybdän-tetracarbonyl mit 10 ml (0,1 Mol) Cyclohexadien-(1,3) in 35 ml n-Heptan 15 Std. unter Rückfluß gekocht. Dabei trat vollkommene Zersetzung des Ausgangsproduktes ein. Es wurden eine farblose Lösung sowie ein voluminöser, brauner, in Benzol unlöslicher Niederschlag erhalten. Nach Abzug des Solvens sublimierten im HV zwischen 80 und 100° weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von ca. 150°.

15) Umsetzung von Piperylen mit Mo(CO)₆

Wie unter 11) beschrieben, wurden 1 g (0,0037 Mol) Mo(CO)₆ und 2 ml (0,02 Mol) Piperylen(C₅H₈) in 35 ml n-Heptan 15 Std. unter Rückfluß gekocht. Die tief dunkelrote Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Es sublimierten im HV weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von etwa 150°, offensichtlich Mo(CO)₆.

16) o-Xylol-chrom(0)-tricarbonyl aus Cyclooctadien-(1,5) und Cr(CO)₆

In einem N₂-gefüllten 100 ml-Kolben mit Rückflußkühler, Hg-Rückschlagventil und seitlicher N₂-Zuführung wurden 2 g (0,009 Mol) Cr(CO)₆ und 3 g (0,027 Mol) Cyclooctadien-(1,5) in 35 ml abs., N₂-gesättigtem Dibutyläther gelöst und 15 Std. bei einer Ölbadtemperatur von etwa 160° unter Rückfluß gekocht. Man erhielt eine gelbe Lösung mit etwas flockigem, grünen Zersetzungsprodukt. Nach Abzug des Solvens

sublimierten im HV zwischen 70 und 80° gelbe Kristalle, die z.T. noch mit etwas schwerer flüchtigem Öl vermischt waren. Zur Reinigung wurde deshalb die Substanz zweimal über Al_2O_3 neutral (Fa. Woelm, Aktivitätsstufe II) mit Benzol chromatographiert und nach Abzug des Solvens im Wasserstrahlvakuum im HV resublimiert. 1,01 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$, das während der hohen Reaktionstemperatur in den Kühler sublimierte, wurde zurückgewonnen..

Ausbeute: 302 mg (27,7% d.Th., bez. auf 0,99 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$, das in der Reaktionslösung verblieben war). Gelbe Kristalle, Schmelzpunkt 87 - 89°, Beginn der Zersetzung unter Dunkelfärbung ab $\sim 148^\circ$. Bei langsamer Steigerung der Temperatur ist die Substanz bei 195° vollkommen schwarz.

$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3$ (242,2) Ber.: Cr 21,47 C 54,54 H 4,16
Gef.: Cr 21,71 C 54,28 H 4,27

Mol.-Gew. 221 (kryoskopisch in Benzol)

17) Umwandlungsversuch von $(1,5)\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_4$ in

o-Xylol-chrom(O)-tricarbonyl

52 mg (0,0002 Mol) $(1,5)\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_4$, aus zwei Ansätzen nach 12) dargestellt, wurden in 30 ml Dibutyläther gelöst und bei einer Badtemperatur von 160° 8 Std. unter Rückfluß gekocht. Dabei trat vollkommene Zersetzung des Komplexes ein. Man erhielt eine hellgrüne Lösung mit grünem, flockigem Rückstand. Dieser war nach Abzug des Solvens im HV nicht mehr sublimierbar.

18) Umsetzung von Cyclooctatrien mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$

2 g (0,009 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 7 g (0,06 Mol) eines Isomere ngemisches aus Cyclooctatrien-(1,3,5) und -(1,3,6), das nebeneinander bei der partiellen Reduktion von Cyclooctatetraen

mit Zn-Staub ³⁶⁾ entsteht, wurden, wie unter 16) beschrieben, in 30 ml Dibutyläther 15 Std. im Ölbad auf 160° erhitzt. Bei der hohen Reaktionstemperatur polymerisierte der olefinische Achtring bereits in erheblichem Ausmaß. Man erhielt neben erheblichen Mengen an schwarzem Rückstand nach Filtration eine rotbraune Lösung. Nach Abzug des Solvens im Ölpumpenvakuum blieb eine schwarze, teerartige Flüssigkeit zurück, die bei einem Destillationsversuch im HV stetig viskoser wurde. Bei 150° hatte sie sich schließlich zu einer festen schwarzen Masse umgesetzt.

19) Umsetzung von Cyclooctatetraen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Wie unter 16) beschrieben, wurden 4 g (0,04 Mol) frisch destilliertes Cyclooctatetraen und 2 g (0,009 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 15 Std. auf 160° erhitzt. Es trat vollkommene Schwarzfärbung der Lösung ein. Nach Abzug des Solvens im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand langsam im HV bis zu 150° erhitzt, wobei kein Destillat bzw. Sublimat erhalten werden konnte. Dieselbe Reaktion in π -Heptan bei einer Badtemperatur von 130° führte ebenfalls zur Schwarzfärbung der Lösung. Nach Abzug des Solvens destillierte bei ca. 100° im HV eine gelbe Flüssigkeit, die nach dem IR-Spektrum keine CO-Banden mehr aufwies.

20) Cyclooctadien-(1,5)-eisen-(0)-tricarbonyl

Die Verbindung läßt sich aus den beiden Komponenten ohne Zuhilfenahme eines Lösungsmittels sowohl durch Kochen unter Rückfluß wie auch durch Erhitzen im Bombenrohr herstellen. Trotz der etwas besseren Ausbeute im offenen System [1,1 g $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3$, das sind 4,4% d.Th., bez. auf 10,8 g (0,1 Mol) C_8H_{12}] wurde die zweite Methode vorgezogen, da sich

in diesem Falle das flüssige Endprodukt sehr leicht reinigen läßt.

Zwei große Einschlußrohre mit einem Fassungsvermögen von je 300ml wurden mit je 26,8 ml (0,2 Mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 10,8 g (0,1 Mol) Cyclooctadien-(1,5) gefüllt, im Wasserstrahlvakuum unter Kühlung mit flüssiger Luft abgeschmolzen und in einem Eisenmantel als Schutzhülle 17 Std. im Trockenschrank auf 130° erhitzt. Nach Abkühlung und vorsichtiger Öffnung der nunmehr unter Druck stehenden Rohre wurden zunächst unter N_2 -Schutz im Wasserstrahlvakuum bei $30 - 50^\circ$ das nicht umgesetzte $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und überschüssiges Cyclooctadien-(1,5) abdestilliert. Die dunkle zurückbleibende Flüssigkeit, ca. 1,8 g, wurde im HV bei etwa 60° abdestilliert. Dabei hat sich die in Abb.20 dargestellte Apparatur bewährt, welche ohne Überhitzung unter schonendsten Bedingungen eine Destillation ermöglicht. Man erhält eine orangegelbe Flüssigkeit, die zur weiteren Reinigung unter N_2 in einer Säule von 50 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser über Al_2O_3 neutral (Woelm, Aktivitätsstufe II) mit Benzol chromatographiert wird. Nach Abzug eines Vorlaufs der eben beginnenden gelben Phase wird die benzolische Lösung im Wasserstrahlvakuum eingengt und zwei Stunden im HV bei 50° gehalten, um die letzten Spuren von Benzol zu entfernen. Die reine Verbindung destilliert unzersetzt im HV ($\sim 10^{-3}$ mm Hg) bei 56° .

Ausbeute: 1,8 g [3,2% d.Th., bez.auf 21,8 g (0,2 Mol) C_8H_{12}]
 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (248,06) Ber.: Fe 22,51 C 53,26 H 4,88 O 19,30
Gef.: Fe 22,30 C 53,25 H 4,97 O 19,25
Mol.-Gew. 237 (kryoskopisch in Benzol).

Im N_2 -gefüllten, zugeschmolzenen Röhrchen beobachtet man ab etwa 140° eine leichte Trübung der orangegelben Flüssigkeit.

Ab 190° erfolgt ziemlich rasch Dunkelfärbung. Die Substanz ist luftempfindlich: Schon nach kurzer Zeit tritt beim Stehenlassen an der Luft Trübung ein, nach einigen Tagen scheiden sich braune Flocken aus.

Das Dipolmoment der Verbindung wurde in Benzol zu

$$\mu_{25^\circ} = 3,09 \pm 0,04 \text{ D. bestimmt}^+).$$

21) Basenreaktion von (1,5)-C₈H₁₂Fe(CO)₃

In einem N₂-gefüllten 100 ml - Kolben wurden 650 mg (0,0026 Mol) (1,5)-C₈H₁₂Fe(CO)₃ in 30 ml 1 n (0,03 Mol) N₂-gesättigter methanolischer NaOH gelöst und bei Zimmertemperatur gerührt. Die zu Beginn der Reaktion klare, gelbe Lösung zersetzte sich innerhalb von 45 Min. vollständig, wobei das Fe zum Teil als braunes Hydroxyd ausfiel bzw. kolloid in Lösung blieb und sich dann erst nach Zugabe einiger Tropfen H₂O abschied. Aus der nunmehr völlig farblosen Lösung konnte durch Zugabe von Nickel-o-phenanthrolin-sulfat [Ni-(o-phen.)₃]⁺⁺SO₄⁻⁻ bzw. Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid [C₆H₅N(CH₃)₃]⁺J⁻ keine Fällung eines eventuell entstandenen komplexen [(1,5)-C₈H₁₂Fe(CO)₂]⁻⁻ - Anions erzielt werden. Wird die Reaktion vorzeitig unterbrochen, so fällt beim Verdünnen mit H₂O aus der trüben hellbraunen Lösung ebenfalls Eisenhydroxyd aus. Gleichzeitig scheiden sich aber in der methanolischen Lösung gelbe Tröpfchen ab, ein Hinweis darauf, daß bei kürzerer Reaktionsdauer noch teilweise unzersetztes C₈H₁₂Fe(CO)₃ in der methanolischen Lösung vorliegt.

⁺) Herrn Dipl.chem. K.Fichtel sei für die Zusammenarbeit herzlich gedankt.

22) Umsetzung von (1,5)-C₈H₁₂Fe(CO)₃ mit Triphenylphosphin

In einem N₂-gefüllten 100 ml - Kolben mit Rückflußkühler, Hg-Rückschlagventil und seitlicher N₂-Zuführung wurden 2 ml (0,008 Mol) Cyclooctadien-(1,5)-eisentricarbonyl mit 2,11 g (0,008 Mol) Triphenylphosphin in 40 ml n-Heptan 17 Std. auf 125° erhitzt. Aus der gelben Lösung wurde das nicht zur Umsetzung gekommene (C₆H₅)₃P mit Methanol-Trockeneis ausgefroren, abfiltriert und nach Abzug des Lösungsmittels die braune zurückbleibende Flüssigkeit bei 60° im HV destilliert. Das Ausgangsprodukt wurde annähernd quantitativ wiedergewonnen. Das zurückgewonnene (C₆H₅)₃P zeigte im IR-Spektrum keine CO-Banden.

23) Reaktion von (1,5)-C₈H₁₂ mit Co₂(CO)₈

Wie unter 22) beschrieben, wurden 5 g (0,015 Mol) Co₂(CO)₈ und 7 ml (0,057 Mol) Cyclooctadien-(1,5) in 35 ml Octan innerhalb von 20 Min. auf 120 - 125° erhitzt, wobei zu Beginn der Reaktion eine sehr lebhaft CO-Entwicklung zu beobachten war. Nach vierstündiger Reaktionsdauer wurde das Solvens im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der feste schwarze Rückstand wiederholt mit Benzol extrahiert. Nach Abzug des C₆H₆ wurde die zurückbleibende dunkle Flüssigkeit im HV zwischen 80 - 100° in der in Abb.20 gezeigten Apparatur destilliert. Das Molgewicht wie die Analysen sprechen für einen dimeren Kobaltkomplex der Zusammensetzung [(CH₃)₂C₆H₄CoCO]₂.

[(CH₃)₂C₆H₄CoCO]₂ (386,2) Ber.: C 55,97 H 5,22

Gef.: C 56,30 H 5,56

Mol.-Gew. 332 (kryoskopisch in Benzol).

24) Cyclododekatrien-(1,5,9)-Fe-(O)-tricarbonyl

In einem dickwandigen Einschlußrohr mit einem Fassungsvermögen von 300 ml wurden 26,8 ml (0,2 Mol) Eisenpentacarbonyl

und 8,1 g (0,05 Mol) Cyclododekatrien-(1,5,9) im Wasserstrahlvakuum unter Kühlung mit flüssiger Luft abgeschmolzen und 18 Std. im Trockenschrank in einer Schutzhülle auf 130° erhitzt. Man erhielt eine orangerote Lösung. Nach vorsichtiger Öffnung des Bombenrohrs wurde das überschüssige $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Wasserstrahlvakuum abgezogen, wobei eine dunkelgrüne Flüssigkeit zurückblieb. Ein erster Destillationsversuch, in der üblichen Mikrodestillationsapparatur bei einer Badtemperatur zwischen 130 und 140° im HV durchgeführt, hatte nur geringen Erfolg. Um bei dem relativ hohen Siedepunkt eine weitgehende Zersetzung der flüssigen Eisenverbindung während der Destillation durch Überhitzung zu vermeiden, wurde nachstehend abgebildete Apparatur verwendet (Abb.20).

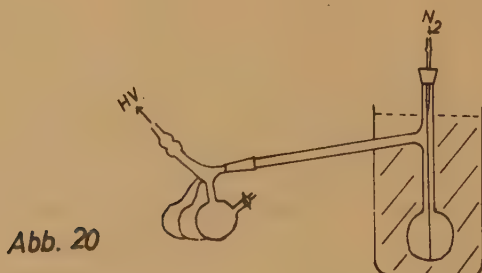


Abb. 20

Bei einer Badtemperatur von 95° liess sich mittels dieser ohne Zersetzungserscheinung eine orangerote Flüssigkeit im HV destillieren. Zweckmäßig ist es, nicht umgesetztes $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ ebenfalls im HV zwischen 30 und 50° abzuziehen.

Zur Reinigung ist es erforderlich, über Al_2O_3 neutral (Fa. Woelm, Aktivitätsstufe II) mit Benzol zu chromato-

graphieren, wobei als Vorlauf 5 - 10 ml der eben beginnenden gelben Phase verworfen werden. Nach Abzug des Solvens im Wasserstrahlvakuum wurde die Flüssigkeit noch längere Zeit bei 60° im HV gehalten, um die letzten Spuren von Benzol zu entfernen. Schließlich wurde bei einer Badtemperatur zwischen 95 und 100° im HV destilliert.

Ausbeute: 1,5 g entspr. 9,9% d.Th., bez. auf eingesetztes $C_{12}H_{18}$. Orangerote viskose Flüssigkeit, an der Luft nicht allzu beständig, gut löslich in org. Solvenzien, wie Benzol, Äther, Petroläther.

$C_{12}H_{18}Fe(CO)_3$ (302,14) Ber.: Fe 18,39 C 59,62 H 6,0

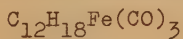
Gef.: Fe 18,31 C 59,83 H 6,19

Mol.-Gew. 296 (kryoskopisch in Benzol).

Das Dipolmoment wurde in benzolischer Lösung zu $\mu_{25^\circ} = 2,85 \pm 0,04$ D. bestimmt.

Zur Fe-Bestimmung wurden 93,3 mg mit 10 ml konz. HNO_3 aufgeschlossen, mehrmals mit konz. H_2SO_4 abgeraucht und das Metall in der üblichen Weise nach dem Dichromatverfahren bestimmt. Verbrauch an 1/10 n Na_2CrO_4 -Lsg.: 3,06 ml, entsprechend einem Fe-Gehalt von 18,3%.

25) Versuch zur katalytischen Hydrierung von (1,5,9)-



504,2 mg (0,0016 Mol) $C_{12}H_{18}Fe(CO)_3$ wurden in einer H_2 -gefüllten Schüttelbirne in 30 ml abs. Alkohol gelöst und nach Hinzufügen von 40 mg PtO_2 als Hydrierkatalysator zwei Tage lang in einer Schüttelapparatur kräftig durchgemischt, wobei die Apparatur ständig unter einem geringen H_2 -Überdruck stand. Nach Abzug des Solvens wurde in der oben gezeichneten Apparatur bei 115 - 120° Badtemperatur der Rückstand im HV

(Klebevakuuum) destilliert, wobei eine äusserst viskose orangefarbene Flüssigkeit überging.

Nach dem IR-Spektrum dürfte hier die am Komplex aufhydrierte Eisenverbindung der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}Fe(CO)_3$ vorliegen.

26) Umsetzung von (1,5,9)- $C_{12}H_{18}$ mit $Cr(CO)_6$

Ein Bombenrohr mit einem Fassungsvermögen von 320 ml wurde mit 1 g (0,0045 Mol) $Cr(CO)_6$ und 20 g (0,123 Mol) Cyclo-dodekatrien beschickt, im Wasserstrahlvakuum unter Kühlung mit flüssiger Luft abgeschmolzen und in einem eisernen Schutzmantel 12 Std. im Trockenschrank auf 220° erhitzt. Es entstand eine grüne Lösung, aus der sich nach Abzug des einen flüssigen Reaktanten nur nicht umgesetztes $Cr(CO)_6$ isolieren liess.

Ein zweiter Ansatz in verdünnter n-Heptan-Lösung erbrachte nach einer Reaktionszeit von 12 Std. keine Farbänderung. Es wurden dabei 1 g (0,0045 Mol) $Cr(CO)_6$ und 2 g (0,0123 Mol) farbloses $C_{12}H_{18}$ eingesetzt.

27) Experimentelle Bestimmung der Dipolmomente von (1,5)- $C_8H_{12}Fe(CO)_3$ und (1,5,9)- $C_{12}H_{18}Fe(CO)_3$

a) Versuchsführung

Die Messungen wurden unter sorgfältigstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss bei 25° in Benzol durchgeführt. Die Anordnung des Dipolmeters sowie die ganze experimentelle Ausführung der Messung wurde in unveränderter Form von K.Fichtel ¹⁰³⁾ übernommen.

b) Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten

Für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten wurde als Gerät ein Dipolmeter nach Dr.habil. K.Slevogt ¹⁰⁴⁾ benutzt.

Die Apparatur weist zwei temperaturstabilisierte Messkreise von 1800 und 1000 kHz auf. Die Abgleichung der Frequenzen erfolgt über eine Braun'sche Röhre.

Die Eichung der Skala erfolgt durch zwei hochgereinigte Flüssigkeiten, Benzol und Cyclohexan, deren Dielektrizitätskonstanten der Literatur entnommen werden müssen. Die Differenz der Skalenteile, bezogen auf die Differenz der Dielektrizitätskonstanten, ergibt die Zellkonstante.

c) Bestimmung des Brechungsindexes.

Der Brechungsindex wurde mit einem Abbé-Refraktometer ermittelt. Die Werte sind dabei auf die Na-D-Linie bezogen.

d) Rechnerische Auswertung der Messergebnisse

Nach der Debye'schen Theorie hat die Schwächung eines elektrischen Feldes durch Molekeln zwei Ursachen:

1. die temperaturunabhängige Verschiebungspolarisation der Elektronenhülle und Atomzentren durch ein äusseres Feld;
2. die temperaturabhängige Verschiebungspolarisation bei Molekeln mit permanenten Dipolen. Neben der Verschiebung der Ladungsschwerpunkte erfahren also solche Moleküle noch zusätzlich eine Ausrichtung im Feld, indem sich das positive Ende dem negativen Pol zuwendet und umgekehrt.

Durch folgende Gleichungen lassen sich die Zusammenhänge wiedergeben 105).

$$1) P = P_o + P_v$$

P = Gesamtpolarisation
P_o = Orientierungspolarisation
P_v = Verschiebungspolarisation

$$2) P_v = P_e + P_a$$

P_e = Elektronenpolarisation
P_a = Atompolarisation

Für die gesamte Molpolarisation gilt nach Debye die Gleichung

$$3) P = P_o + P_e + P_a = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_L \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 k T} \right)$$

ϵ = Dielektrizitätskonstante, M = Molgewicht, d = Dichte,
 α = Polarisierbarkeit, N_L = Loschmidt'sche Zahl, k = Boltzmann-Konstante,
 T = absolute Temperatur.

Den Wert der Orientierungspolarisation gewinnt man durch folgenden Ausdruck:

$$4) P_o = P - P_e - P_a = \frac{4\pi}{3} \cdot N_L \frac{a_p^2}{3kT}$$

Ein einfacher Weg zur Bestimmung der Elektronenpolarisation P_e ergibt sich aus der Molekularrefraktion nach der Gleichung von Lorenz-Lorentz, da ja auch die Lichtbrechung von der Polarisierbarkeit des Mediums abhängt.

$$5) R_M = P_e = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_L \cdot a'$$

(n = Brechungsindex, a' = Polarisierbarkeit des durchstrahlten Mediums). Eine kleine Ungenauigkeit bei diesem Verfahren besteht darin, daß man die Molekularrefraktion R_M der gesamten Verschiebungspolarisation gleichsetzt, während sie ja eigentlich nur die Elektronenpolarisation erfaßt.

Da die beiden Dipolmessungen in verdünnten benzolischen Lösungen vorgenommen wurden, ist für eine exakte Auswertung der Messergebnisse es notwendig, die Molpolarisation auf die Konzentration 0 zu extrapolieren. Für die Extrapolarisation gibt es eine Reihe von Verfahren, von denen hier die Methode von Guggenheim und Smith¹⁰⁶⁾ verwendet wurde.

Man erhält nunmehr für die Orientierungspolarisation folgenden Ausdruck:

$$6) P_{o2} = \frac{3 M_2}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \cdot (a_\epsilon - a_n)$$

M_2 = Molgewicht des gelösten Stoffes, d_1 = Dichte des Lösungsmittels, ϵ_1 = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. (Der Index 1 bezeichnet das Lösungsmittel, 2 den gelösten Stoff). a_ϵ und a_n sind die Steigungen, die sich aus dem Diagramm ergeben, wenn man die Dielektrizitätskonstanten bzw. Brechungsindices auf der Ordinate gegen die dazugehörigen Gewichtsbrüche als Abzisse aufträgt.

Die endgültige Gleichung zur Berechnung des Dipolmomentes lautet nunmehr

$$\mu^2 = \frac{27 k T}{4 \pi N_L} \cdot \frac{1}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \cdot (a_\epsilon - a_n) M_2$$

e) Messergebnisse

Erklärung der in der Zusammenstellung verwendeten Abkürzungen:

- w_2 = Gewichtsbruch
 $\Delta \epsilon_{12}$ = Änderung der Dielektrizitätskonstanten
 Δn^2_{12} = Änderung des Quadrates des Brechungsindex
 a_ϵ = Steigung der Dielektrizitätskonstanten
 a_n = Steigung der n^2 -Konzentrationskurven
 P_o = Orientierungspolarisation

Die beiden Messungen wurden in Benzol ausgeführt.

1) $C_8H_{12}Fe(CO)_3$

w_2	$\Delta \epsilon_{12}$	Δn^2_{12}	a_ϵ	a_n
0,005561	0,024178	0,00030	$P_o = 195,1$	$0,11 \pm 0,03$
0,007789	0,032813	0,00105		
0,019342	0,082661	0,00150		
0,021726	0,112020	0,00225		
0,023886	0,102992	0,00270		

$$\mu_{25^\circ} = 3,09 \pm 0,05 \text{ D.}$$

2) $C_{12}H_{18}Fe(CO)_3$

w_2	$\Delta \epsilon_{12}$	Δn^2_{12}	a_ϵ	a_n
0,010347	0,030694	0,0015	$P_o = 165,4$	$0,18 \pm 0,03$
0,013312	0,041213	0,0024		
0,018018	0,054954	0,0036		
0,019917	0,062870	0,0039		
0,023461	0,073476	0,0042		

$$\mu_{25^\circ} = 2,85 \pm 0,04 \text{ D.}$$

28) Darstellung von Cycloheptadien-(1,3) durch Reduktion mit Li in flüssigem Ammoniak ⁺⁾

In einem 500 ml-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Trockenturm, bringt man unter N_2 -Atmosphäre 200 ml verflüssigtes, peinlichst wasserfreies Ammoniak ein, wobei man den Kolben mit Methanol/Trockeneis kühlt. Dann löst man 3 g (0,4 Mol) Li (oder auch 9,2 g Na) darin völlig auf und läßt anschließend zu der blauen Lösung unter kräftigem Rühren 18,4 g (0,2 Mol) Cycloheptatrien zutropfen. Ein Farbumschlag von blau nach rot erfolgt schlagartig gegen Ende der Zugabe des C_7H_8 . Nun gibt man vorsichtig in kleinen Portionen 5,3 g (0,10 Mol) NH_4Cl hinzu, wobei sich die Lösung schließlich entfärbt. Das Kühlbad wird entfernt und das Solvens bei Raumtemperatur abgedampft. Der Rückstand wird mit 150 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 150 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Hydrogencarbonatlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird abgezogen und der Rückstand über eine Drehbandkolonne destilliert. Der Vorlauf bis 117° (ca. 3 g) wird verworfen. Die Hauptfraktion geht bei $120 - 121^\circ C$ über. Aus drei Ansätzen wurden so 25 g Cycloheptadien-(1,3) als farblose Flüssigkeit erhalten, das sind 44% d.Th., bez. auf 55,2 g (0,6 Mol) C_7H_8 .
Brechungsindex: C_7H_{10} $n_D^{20} = 1,4935$

29) Cycloheptatrien-molybdän-(0)-tricarbonyl aus Cycloheptadien-(1,3) und $Mo(CO)_6$

In einem 100 ml-Kölbchen mit Rückflußkühler, Hg-Ventil und seitlicher N_2 -Zuführung wurden 2,6 g (0,01 Mol) $Mo(CO)_6$

⁺⁾ Vorschrift in Anlehnung an eine pers. Mitteilung von K. Hafner, Universität Marburg, dem hierfür herzlichst gedankt sei.

und 4,7 g (0,05 Mol) Cycloheptadien-(1,3) in 30 ml n-Heptan gelöst und 15 Std. am Rückfluß gekocht. Man erhielt eine rote Lösung, aus der nach Abzug des Solvens in äusserst geringer Ausbeute etwa 10 - 15 mg roter Kristalle im HV bei 80° sublimierten, die nach Chromatographie mit Benzol über Al_2O_3 neutral (Aktivitätsstufe II) sich mit dem aus Cycloheptatrien-(1,3,5) dargestellten $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ identisch erwiesen. Die Substanz schmolz unter teilweiser Zersetzung bei 98°.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ (272,1) Ber.: C 44,14 H 2,92
Gef.: C 43,94 H 2,92

30) a) Cycloheptadien-(1,3)-eisen(0)-tricarbonyl

In einem Bombenrohr mit 320 ml Fassungsvermögen wurden 26,8 ml (0,2 Mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 4,7 g (0,05 Mol) Cycloheptadien-(1,3) 15 Std. auf 130° erhitzt. Nach Abzug der Reaktanten im Wasserstrahlvakuum wurde der dunkle Rückstand in der in Abb.20 gezeichneten Apparatur bei 50° im HV destilliert. Zur Reinigung war es wiederum erforderlich, mit Benzol über Al_2O_3 neutral (Aktivitätsstufe II) zu chromatographieren. Nach Abzug der benzolischen Phase im Wasserstrahlvakuum wurden 2 Std. bei einer Badtemperatur von 40° im Ölpumpenvakuum die letzten Spuren von Benzol entfernt. Schließlich wurde wiederum zwischen 50 - 60° im HV destilliert.

Ausbeute: 0,8 g (6,8% d.Th., bez. auf C_7H_{10}). Orangerote, an der Luft nicht sehr beständige Flüssigkeit, die gut löslich in organischen Solvenzien ist.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$ (234,03) Ber.: Fe 23,86 C 51,32 H 4,31
Gef.: Fe 23,86 C 51,25 H 4,31

b) In einem 100 ml-Kolben mit Rückflußkühler, Hg-Ventil und seitlicher N_2 -Zuführung wurden im Molverhältnis 3:1 2,8 g (0,03 Mol) Cycloheptadien-(1,3) und 5 g (0,01 Mol)

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 40 ml n-Heptan 20 Std. bei einer Badtemperatur von 125 - 130° unter Rückfluß gekocht. Zu Beginn der Reaktion setzte eine lebhafte CO-Entwicklung ein. Man erhielt eine grüne Lösung. Im Wasserstrahlvakuum destillierte zunächst gelbes $\text{Fe}(\text{CO})_5$, dann farbloses n-Heptan über. Die dunkle zurückbleibende Flüssigkeit wurde, wie bei a) beschrieben, gereinigt.
Ausbeute: 1,8 g (25,8% d.Th., bez. auf C_7H_{10}).

31) Umsetzung von Cycloheptadien-(1,3) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Wie unter 30 b) beschrieben, wurden 2,3 g (0,0067 Mol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 3,6 g (0,039 Mol) Cycloheptadien-(1,3) in 40 ml n-Heptan 15 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Überraschenderweise bildete sich kaum ein Metallspiegel.

Nach Abzug des Solvens wurde der schwarze Rückstand mit Benzol über Al_2O_3 neutral (Aktivitätsstufe II) chromatographiert. Die erste braune Phase wies nach Abzug des Lösungsmittels im IR-Spektrum nur mehr geringe Mengen von CO auf. Eine anschließende grüne Phase war praktisch CO-frei.

32) Umsetzung von Cycloheptatrien-(1,3,5) mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

a) Wie unter 30 b) beschrieben, wurden 2 g (0,0058 Mol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 1 g (0,108 Mol) Cycloheptatrien-(1,3,5) in 3 ml n-Heptan bei Zimmertemperatur 18 Std. kräftig gerührt. Es war kaum eine Gasentwicklung zu beobachten. Nach Abzug des Solvens erwies sich der orangerote Rückstand im IR-Spektrum als reines $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

b) Führt man dieselbe Reaktion bei der Siedetemperatur von n-Heptan aus, so ist am Anfang der Reaktion lebhafte CO-Entwicklung zu beobachten. Der braun-schwarze Rückstand löst sich zum größten Teil in Benzol und ergibt auf der Chro-

matrographiersäule zwei scharf getrennte Zonen. Der schmierige Rückstand der schneller wandernden roten Phase zeigt im IR-Spektrum CO- und Ringbanden; die nachfolgende dunkelbraune Zone weist im wesentlichen nur CO-Banden auf.

33) Benzol-chrom-(O)-tricarbonyl aus Cyclohexadien-(1,3)
und $\text{Cr}(\text{CO})_6$

In einem N_2 -gefüllten 100 ml-Kolben mit Rückflußkühler und Hg-Rückschlagventil wurden 1,5 g (0,007 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 5 ml (0,06 Mol) Cyclohexadien-(1,3) in 45 ml n-Heptan zwei Tage bei einer Ölbadtemperatur von $125 - 130^\circ$ unter Rückfluß gekocht. Schon nach kurzer Zeit trat Gelbfärbung der Lösung ein, die schließlich in ein schmutziges Braun überging. Nach Abzug des Solvens im Wasserstrahlvakuum konnten im HV zwischen 80 und 100° gelbe Kristalle isoliert werden, die allerdings noch sehr verunreinigt durch schwerer flüchtiges Öl waren. Ausbeute: 50 mg (3% d.Th., bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$).

Die weitere Reinigung erfolgte durch zweimalige Chromatographie mit Benzol über Al_2O_3 (Aktivitätsstufe II) neutral. Nach Abzug des Solvens wurden die gelben Kristalle mehrmals im HV resublimiert. Nach der beschriebenen Art wurden aus 10 Ansätzen 230 mg analysenreines Endprodukt erhalten.

Schmelzpunkt unter leichter Zersetzung bei $162-163^\circ$. Ein Mischschmelzpunkt von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ aus obigem Ansatz und dem direkt aus Benzol und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dargestellten Elementkomplex ergab keine Depression.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (241,1)	Ber.:	Cr 24,06	C 50,42	H 2,91
	Gef.:	Cr 24,28	C 50,47	H 2,82

34) Umsetzung von $C_6H_6Cr(CO)_3$ mit Benzoessäuremethylester

Wie unter 33) beschrieben, wurden 78 mg (0,0003 Mol) $C_6H_6Cr(CO)_3$ und 13,6 g (0,1 Mol) $C_6H_5COOCH_3$ in 40 ml n-Heptan über Nacht unter Rückfluß gekocht. Die hellbraune Lösung wurde im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt, der Rückstand im HV zwischen 70 und 80° sublimiert. Nach der hellgelben Farbe der erhaltenen Kristalle und dem Schmelzpunkt von 160° fand keine Austauschreaktion des π -gebundenen Benzolringes mit dem substituierten Aromaten statt.

35) Di-cyclohexadien-(1,3)-molybdän-(0)-dicarbonyl

In einem N_2 -gefüllten 100 ml-Kolben mit seitlichem N_2 -Ansatz, Rückflußkühler und Hg-Rückschlagventil wird 1 g (0,0037 Mol) $Mo(CO)_6$ mit 5 ml (0,05 Mol) 1,3-Cyclohexadien in 40 ml n-Heptan 20 Std. am Rückfluß erhitzt. Aus der rotbraunen Flüssigkeit läßt sich nach Abzug des Solvens durch schonende Sublimation bei 90° ein braunes Rohprodukt isolieren, das zur weiteren Reinigung über Al_2O_3 neutral (Fa. Woelm, Aktivitätsstufe II) mit Benzol chromatographiert wird. Durch nachfolgende zweimalige Resublimation bei 80° erhält man gelbe Kristalle von analysenreinem $(C_6H_8)_2Mo(CO)_2$. Die Ausbeute beträgt ca. 50 mg (4,2% d.Th., bez.auf $Mo(CO)_6$). Die Substanz ist leidlich luftbeständig, in organischen Solvenzen dagegen, wie etwa in Benzol oder Petroläther, in denen sie sich vorzüglich löst, tritt bei Luftzutritt rasch Oxydation ein. Ab 90° Beginn der Zersetzung bei Dunkelfärbung.

$(C_6H_8)_2Mo(CO)_2$ (312,22) Ber.: Mo 30,73 C 53,85 H 5,17 O 10,25
Gef.: Mo 29,8 C 54,17 H 5,36 O 10,25

36) Umsetzung von Cyclohexadien-(1,3) mit $W(CO)_6$

Wie unter 35) beschrieben, wurden 2 g (0,0057 Mol) $W(CO)_6$ mit 5 g (0,06 Mol) Cyclohexadien-(1,3) in 30 ml n-Heptan 15 Std. am Rückfluß gekocht. Es trat keine Reaktion ein. Die Lösung blieb farblos. CO-Entwicklung war ebenso nicht zu beobachten. Nach Abzug der Solvenzien sublimierte im HV weißes $W(CO)_6$.

Führte man dieselbe Reaktion in Dibutyläther (Sdp. 141°) oder in Nonan (Sdp.: 150°) aus, so erfolgte bereits infolge der erhöhten Reaktionstemperatur Zersetzung des eingesetzten Carbonyls. Die Lösung war bereits nach 7-stündiger Reaktionsdauer schwarz. Nach Abzug des Solvens sublimierte im HV jeweils nur wenig farbloses $W(CO)_6$ ab.

37) Cyclohexadien-(1,3)-cobalt-(0)-dicarbonyl

In einem N_2 -gefüllten 100 ml-Kolben werden 3 g (0,0088 Mol) sublimiertes $Co_2(CO)_8$ und 10 ml (0,1 Mol) (1,3)-Cyclohexadien in 35 ml n-Heptan innerhalb von 30 Min. auf 130° erhitzt. Es setzt eine lebhaftere CO-Entwicklung ein. Die Reaktion ist nach kurzer Zeit beendet. Der Vollständigkeit halber wurde die orangerote Lösung 4 Std. unter Rückfluß gekocht. Es bildete sich dabei kein Metallspiegel. Der schwarze Rückstand wurde abfiltriert und mit 100 ml N_2 -gesättigtem Äther extrahiert, wobei sich nach zweitägiger Eluation große schwarze Kristalle in der Lösung abschieden.

Zur weiteren Reinigung erwies es sich als zweckmäßig, die Substanz in THF umzukristallisieren. Es wurden jeweils ca. 300 mg in 50 ml THF unter schwacher Erwärmung in einem Zweischlenkelgefäß gelöst. Auch bei sorgfältigstem Luftaustausch trat jedesmal bei der Erwärmung geringe Zersetzung ein.

Nach Filtration wurde das Lösungsmittel bis auf etwa 10 ml an der Wasserstrahlpumpe abgezogen, wobei sich etwa 150 mg der Substanz in Form goldgelber Kristalle ausschieden. Nach dreimaliger Umkristallisation erwies sich die Substanz als ferromagnetisch nicht mehr verunreinigt. Es wurden zwei Ansätze mit insgesamt 6 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in dieser Art aufgearbeitet. Ausbeute: 1,5 g (21,9% d.Th., bez. auf 6 g (0,017 Mol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$).

In weiteren Ansätzen konnte die Ausbeute an $\text{C}_6\text{H}_8\text{Co}(\text{CO})_2$ wesentlich verbessert werden. So wurden aus 6 g (0,0175 Mol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 10 ml (0,1 Mol) C_6H_8 bei 5-stündigem Sieden am Rückfluß aus der zu Beginn der Reaktion fast schwarzen, dagegen nach 2-stündigem Kochen sich nach Braun aufhellenden Lösung nach 3-tägigem Eluieren des Rückstandes mit Äther 5 g (73% d.Th., bez. auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) $\text{C}_6\text{H}_8\text{Co}(\text{CO})_2$ erhalten.

Die Sublimation im HV zwischen 80 und 90° führt größtenteils zur Zersetzung unter Bildung eines Metallspiegels. Es lassen sich nur Spuren unverändert sublimieren. Beginn der Zersetzung der luftbeständigen schwarzen, in feiner Verteilung gelb-braunroten Kristalle bei $\sim 137^\circ$ unter Graufärbung. Bei 145° ist die Substanz vollkommen schwarz. Die Löslichkeit in Benzol, Äther, n-Heptan ist gering. Etwas besser ist die Substanz in THF löslich.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Co}(\text{CO})_2$ (195,08) Ber.: Co 30,31 C 49,25 H 4,13 O 16,4
Gef.: Co 29,90 C 49,51 H 4,32 O 16,2
Mol.-Gew. 199,2 (kryoskopisch in Benzol).

Aus Lösungsvorversuchen des Co-Komplexes in Benzol ergab sich, daß bis zu 40 mg des fein zerriebenen Materials in C_6H_6 in Lösung gingen.

38) Versuch zur Jodierung von (1,3)-C₆H₈Co(CO)₂

Nach Lösung von 500 mg (0,0025 Mol) C₆H₈Co(CO)₂ in 100 ml THF und Filtration über eine G3-Fritte unter N₂-Schutz in einen 250 ml - Kolben wurde unter ständigem Rühren das Filtrat tropfenweise mit einer Lösung von 325 mg (0,0013 Mol) J₂ in 20 ml THF bei Zimmertemperatur versetzt. Dabei trat schon nach Zugabe der Hälfte der theoretisch erforderlichen Jodmenge eine Verfärbung der rotbraunen Lösung in ein schmutziges Grün auf. Nach vollständiger Zugabe des Halogens wurde noch 20 Min. weiter gerührt und anschließend das Solvens im Wasserstrahlvakuum abgezogen, wobei ein grüner, wasserunlöslicher Rückstand verblieb. Unter Erwärmen in 40 ml Benzol ging er z.T. mit dunkelbrauner Farbe in Lösung. Nach dem IR-Spektrum handelte es sich im Extrakt um das Ausgangsprodukt.

Unlöslich in der benzolischen Phase verblieb eine grüne Substanz, die nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum kein CO im Spektrum mehr aufwies. Auch die charakteristischen Banden für den olefinischen 6-Ring waren in ihr nicht mehr vorhanden. Beim Stehenlassen an der Luft verfärbte sich die Substanz in einigen Tagen nach Hellbraun. Beim Erwärmen kehrte die grüne Farbe momentan zurück. Erhitzte man stärker, so entwichen Joddämpfe unter Bildung eines schwarzen Pulvers. Wie ein Lösungsversuch in HNO₃ zeigte, handelte es sich bei diesem um CO-Metall.

39) Versuche zur Nitrosierung von (1,3)-C₆H₈Co(CO)₂

a) In einem N₂-gefüllten 200 ml - Schlenkrohr wurden unter mildem Erwärmen 500 mg (0,0025 Mol) C₆H₈Co(CO)₂ in 100 ml abs. N₂-gesättigtem THF gelöst. Durch die orangerote Lösung perlte langsam ein Strom von getrocknetem NO, das zur Entfernung von mitgebildetem NO₂ zuvor durch eine Waschflasche

mit 50% KOH geleitet war. Innerhalb 1 Std. nahm die THF-Lösung einen dunkleren Farbton an. Nach Abzug des Lösungsmittels zeigte sich der Rückstand in geringer Menge mit schwach gelber Farbe in Wasser löslich. Ein Sublimationsversuch bis zu 140° Badtemperatur im HV führte unter Schwarzfärbung zur vollkommenen Zersetzung des Produktes. IR-spektographisch liessen sich NO und CO durch intensive Banden nachweisen, dagegen war der olefinische Ring nur mehr schwach ausgebildet. Ein Versuch zur Umkristallisation in THF führte zu keinem Erfolg.

b) Leitete man unter denselben Bedingungen, wie oben angegeben, 15 Min. einen langsamen NO-Strom in die Lösung ein, so trat noch keine sichtbare Veränderung von $C_6H_8Co(CO)_2$ ein. Das Ausgangsprodukt konnte fast quantitativ durch Umkristallisation in THF wiedergewonnen werden.

40) Umsetzung von (1,3)- $C_6H_8Co(CO)_2$ mit Na

Wie unter 39) beschrieben, wurden 200 mg (0,001 Mol) $C_6H_8Co(CO)_2$ in 50 ml THF gelöst, abfiltriert und in einem 100 ml - Kolben zusammen mit 230 mg (0,01 Mol) fein gekörntem Na 20 Std. bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die zunächst noch orangerote Lösung zersetzte sich dabei vollkommen unter Schwarzfärbung. Nach 6-stündiger Reaktionsdauer wurden aus der schon dunkleren Lösung Proben entnommen und mit Wasser verdünnt. Es fielen dabei in Benzol und Äther etwas lösliche Kristalle aus. Der Zersetzungstemperatur von etwa 140° zufolge, dürfte es sich um den eingesetzten Kobaltkomplex gehandelt haben. Nach Abbruch der Reaktion wurde das Solvens im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der schwarze Rückstand zeigte sich völlig unlöslich in H_2O , Benzol und Äther.

41) Hydrierversuch von (1,3)-C₆H₈Co(CO)₂ mit H₂

In einen Autoklaven von 200 ml Druckraum wurden in einem Glaseinsatz 200 mg (0,001 Mol) C₆H₈Co(CO)₂ zusammen mit zwei Stahlkugeln zur besseren Durchmischung bei der Rotation eingebracht.

Nachdem man mit H₂ unter anschließendem Abbrennen desselben mehrmals gespült hatte, wurden 150 at von reinstem H₂ aufgepresst. Man liess bei einer Innentemperatur von etwa 110° 19 Std. rotieren. Hierbei trat geringe Zersetzung des eingesetzten Co-Komplexes ein. Nach Umkristallisation in THF war das IR-Spektrum mit dem Ausgangsprodukt identisch.

42) Darstellung von Mn₂(CO)₁₀ ¹⁰⁶⁾

In einen N₂-gefüllten 1 l - Dreihalskolben mit Rührer, Rückfluskkühler¹ und Hg-Rückschlagventil gibt man 91 g (0,5 Mol) Benzophenon, 500 ml abs. THF und 11,5 g (0,5 Mol) Na. (Na wurde vorher durch Schmelzen in Xylol und Schütteln fein dispergiert, das Xylol abdekantiert und ein paarmal mit THF nachgespült.) Die Na-Zugabe erfolgt unter kräftigem Rühren. Die entstehende blaue Lösung erwärmt man einige Zeit auf 50°. Hierauf erfolgt Zugabe von 31,46 g (0,25 Mol) fein zerriebenen, wasserfreiem MnCl₂, wobei die Farbe der Lösung in Gelb umschlägt. Nach etwa 1-stündigem Kochen unter Rückfluß bringt man die nunmehr blauviolette Lösung unter Luftabschluß² in einen 1 l - Autoklaven, der ebenfalls mit N₂ gespült ist, drückt 200 at CO auf, heizt den Autoklaven innerhalb von 90 Min. auf 200° und beläßt ihn dann 3 Std. bei dieser Temperatur. Nach Abbrennen des CO wird der Autoklav ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen, wie Luftabschluß, entleert und mit 500 ml Äther nachgewaschen. Nach Hydrolyse und Wasserdampf-

destillation, die einige Tage in Anspruch nehmen, extrahiert man aus der wässrigen Lösung $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Benzol und trocknet dieses unter Zuhilfenahme eines Wasserabscheiders durch mehrstündiges Kochen am Rückfluß. Zuletzt wird das Solvens bis auf etwa 100 ml abdestilliert, wobei nach Abkühlung $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ auskristallisiert.

Schmelzpunkt $151 - 152^\circ$, Ausbeute: 7 g (14,3% d.Th., bez.auf MnCl_2)

43) Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit (1,3)- C_6H_8

In einem N_2 -gefüllten 100 ml - Kolben mit Rückflußkühler und Hg-Rückschlagventil wurde 0,5 g (0,0013 Mol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit 10 ml (0,1 Mol) Cyclohexadien-(1,3) in 35 ml n-Heptan unter kräftigem Rühren 12 Std. am Rückfluß gekocht. Man erhielt eine gelbe Lösung mit flockigem, braunem Rückstand. Nach Abzug des Solvens wurde im HV bei ca. 80° Badtemperatur sublimiert, wobei der obere Teil des Schlenkrohres mit CO_2 gekühlt wurde. Die erhaltenen gelben Kristalle waren mit einer öligen, schwerer flüchtigen Flüssigkeit vermischt. Sie wurden anschließend mit Benzol über Al_2O_3 neutral (Aktivitätsstufe II) chromatographiert und resublimiert. Im IR-Spektrum traten praktisch nur CO-Banden auf. Zersetzung trat bei ca. 150° ein.

44) Cyclopentadienyl-cobalt(0)-dicarbonyl 79)

5 g (0,015 Mol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden im Molverhältnis 1:2 mit 3 ml (0,036 Mol) frisch destilliertem Cyclopentadien in einem 50 ml - Kölbchen mit Rückflußkühler und Hg-Rückschlagventil unter N_2 über Nacht gerührt. Die CO-Entwicklung war nach etwa 15 Std. beendet. Die orangefarbene Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum vom schwarzen Rückstand abdestilliert und in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufgefangen.

Der gesamte Ansatz wurde zur Folgereaktion mit Cyclohexadien ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Ausbeute: 1,25 g (23,7% d.Th., bez. auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$)

45) Cyclopentadienyl-cobalt-cyclohexadien-(1,3)

In einem 100 ml - Kolben mit Kühler und Hg-Rückschlagventil wurde das nach 45) gewonnene $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ (0,0069 Mol) in 35 ml n-Heptan gelöst und mit 10 ml (0,1 Mol) Cyclohexadien-(1,3) versetzt. Bei der anschließenden UV-Bestrahlung kam die Lösung schwach zum Sieden. Es trat erhebliche Zersetzung ein. Nach 22 Std. wurde die Reaktion abgebrochen. Im Wasserstrahlvakuum destillierte bei 40° nur mehr eine schwach gelbe Flüssigkeit ab. Der schwarze, flüssige Rückstand wurde längere Zeit im Ölpumpenvakuum getrocknet. Bei $50 - 70^\circ$ destillierte aus ihm im HV eine rote Flüssigkeit ab. Sie wurde zur weiteren Reinigung in der auf Seite 92 abgebildeten Apparatur nochmals redestilliert. Sie erstarrte dann z.T. bereits im Kühler.

Ausbeute: 300 mg (21% d.Th., bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$, orangerote Substanz, die ab 34° schmilzt und sich ab etwa 155° unter Dunkelfärbung zersetzt.)

$\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_6\text{H}_8$ (204,8) Ber.: Co 28,97 C 64,71 H 6,41
Gef.: Co 29,03 C 65,17 H 6,53

Zur Metallbestimmung wurde der Komplex mit konz. HNO_3 zerstört und mehrmals mit konz. H_2SO_4 abgeraucht. Die Lösung wurde schließlich vorsichtig zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit H_2O aufgenommen. Co wurde durch Fällung als $\text{Co}(\text{Pyr})_4(\text{SCN})_2$ bestimmt. •

46) Cyclopentadienyl-cobalt-(0)-dimethylbutadien-(2,3)

In gleicher Weise, wie unter 45) beschrieben, wurden 1,25 g (0,0069 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ und 10 ml (0,1 Mol) Dimethylbutadien-(2,3) in 30 ml n-Heptan gelöst und etwa 20 Std.

mit UV-Licht bestrahlt. Die tiefdunkelrote Lösung wurde dann zunächst im Wasserstrahlvakuum abgezogen, wobei eine erhebliche Menge an schwarzem Rückstand im Kolben verblieb. Die abdestillierte Lösung war noch orange gefärbt. Bereits bei 55 - 60° destillierte aus der dunklen Restsubstanz im Ölpumpenvakuum eine rote Flüssigkeit, die sehr rasch in der vorderen kalten Hälfte des Schlenkrohres erstarrte. Zur Reinigung wurde die Substanz ein zweites Mal destilliert.

Ausbeute: 285 mg (19,9% d.Th., bez. auf $C_5H_5Co(CO)_2$)

Schmelzpunkt bei 46 - 47°; Zersetzung ab etwa 130°.

$C_5H_5CoC_6H_{10}$ (206,17) Ber.: C 64,08 H 7,33 Co 28,59

Gef.: C 64,26 H 7,44 Co 28,25

Z u s a m m e n f a s s u n g

Im Zuge des weiteren Ausbaues des Systems der substituierten 6-Ring-metallcarbonyle wurden Benzoesäuremethylester, Anisol und Fluorbenzol gemäß



mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zu neuen gemischten Tricarbonyl-chrom(O)-aromaten umgesetzt. Durch Verseifung des komplex gebundenen Esters konnte die entsprechende Carbonsäure $(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{COOH}$ dargestellt werden. Ihre potentiometrische Titration erbrachte den Beweis, daß die π -Komplexbildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ eine merkliche Aciditätserhöhung der Carboxylgruppe zur Folge hat. Eine Reduktion des Esters mit LiAlH_4 zum komplex gebundenen Benzylalkohol ließ sich nur mit geringer Ausbeute durchführen. Die wohl kristallisierten, z.T. tief gefärbten Verbindungen erwiesen sich als diamagnetisch und sublimierbar.

In anschließenden systematischen Untersuchungen wurde die Kenntnis der cyclischen Dien-metall- π -komplexe wesentlich erweitert.

Cyclooctadien-(1,5) reagiert bei 100° mit den Metallhexacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs zu Cyclooctadien-(1,5)-metall(O)-tetracarbonylen des Typs $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Me}(\text{CO})_4$. Bei höherer Temperatur entsteht mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in überraschender Reaktion unter Ringverengung und Aromatisierung von C_8H_{12} nach

$$\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{C}_8\text{H}_{12} \longrightarrow (\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + 3 \text{ CO} + 2 \text{ H}$$

o-Xylol-chrom(O)-tricarbonyl. Mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bildet sich diamagnetisches (1,5)- $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3$. Die orangefarbene Flüssigkeit läßt sich ohne Zersetzungserscheinung im HV destillieren.

Auch bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit C_8H_{12} liess sich eine dunkelrote Flüssigkeit isolieren, deren Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Sym. Cyclododekatrien-(1,5,9) reagiert mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Bombenrohr unter Aufrechterhaltung einer freien Doppelbindung nach



zu einem tief orange gefärbten Öl. Cycloheptadien-(1,3) setzt sich mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ unter Ausbildung eines Elektronensextetts zu Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl um. Mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bildet sich in guter Ausbeute (1,3)-Cycloheptadien-eisen-tricarbonyl. Bei der Umsetzung von Cyclohexadien-(1,3) mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entsteht Benzol-chrom-tricarbonyl.



Mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bildet sich ein mit zwei Dien-ringen substituiertes, gelb kristallines Dicarbonyl.



In sehr guten Ausbeuten verläuft die Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und (1,3)- C_6H_8 . Nach der summarischen Gleichung



entsteht in wohl ausgebildeten orangeroten Kristallen paramagnetisches Cyclohexadien-cobalt-dicarbonyl.

Schließlich konnte in einer Verdrängungsreaktion durch photolytische Anregung aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ und Cyclohexadien-(1,3) rotes, kristallines Cyclopentadienyl-cobalt-cyclohexadien dargestellt werden. Eine analoge Reaktion mit (2,3)-Dimethylbutadien nach



führte zum dunkelroten, schön kristallisierten Cyclopentadienyl-cobalt-dimethylbutadien.

Literaturverzeichnis

- 1) T.J.Kealy u. P.L.Pauson, Nature 168, 1039 (1951)
S.A.Miller, J.A.Tebboth u. J.F.Tremaine, J.chem.Soc.
632, (1952)
- 2) G.Wilkinson, J.Amer.chem.Soc. 74, 6146 (1952)
- 3) E.O.Fischer u. H.Grubert, Ber. 92, 2302 (1959)
- 4) G.Wilkinson, J.Amer.chem.Soc. 74, 6148 (1952)
E.O.Fischer u. R.Jira, Z.Naturforschg 8b, 1 (1953)
- 5) F.A.Cotton, R.O.Whipple u. G.Wilkinson, J.Amer.chem.Soc.
75, 3586 (1953)
- 6) E.O.Fischer u. U.Zahn, Chem.Ber. 92, 1624 (1959)
- 7) J.Chatt u. L.M.Venanzi, Nature 177, 853 (1956)
J.Chatt u. L.M.Venanzi, J.chem.Soc. 4735 (1957)
- 8) E.O.Fischer u. H.Werner, Chem.Ber. 92, 1423 (1959)
H.Werner, noch unveröffentlichte Untersuchungen
- 9) E.O.Fischer u. W.Hafner, Z.Naturforschg 10b, 665 (1955)
- 10) E.O.Fischer u. K.Öfele, Z.Naturforschg 13b, 458 (1958)
B.Nicholls u. M.C.Whiting, J.chem.Soc., Proc. 152 (1958)
G.Natta, R.Ercoli und F.Calderazzo, Chim. e Ind. 40,
287 (1958)
- 11) G.Wilkinson, J.Amer.chem.Soc. 76, 209 (1954)
- 12) E.O.Fischer u. W.Hafner, Z.Naturforschg, 9b, 503 (1954)
- 13) vgl. z.B. J.P.Mortensen, Diss., T.H.München (1960)
- 14) E.O.Fischer, K.Öfele, H.Essler, W.Fröhlich,
J.P.Mortensen u. W.Semmlinger, Chem.Ber. 91, 2763 (1958)
- 15) E.O.Fischer, N.Kriebitzsch u. R.D.Fischer, Chem.Ber.
92, 3214 (1959)
- 16) E.O.Fischer u. N.Kriebitzsch, Z.Naturforschg 15b,
465 (1960)
- 17) E.O.Fischer u. K.Öfele, Chem.Ber. 91, 2395 (1958)
- 18) E.O.Fischer u. K.Öfele, Z.Naturforschg 14b, 736 (1959)
E.O.Fischer u. K.Öfele, Chem.Ber. 93, 1156 (1960)
- 19) R.B.Woodward, M.Rosenblum u. M.C.Whiting, J.Amer.chem.Soc.
74, 3458 (1952)
- 20) A.N.Nessmejanow, E.G.Perewalowa, R.V.Gelownia u.
O.A.Nessmejanow, Ber.Akad.Wiss.UDSSR 97, Nr.3 (1954)
C. 1955, 2187

- 21) A.N.Nessmejanow, E.G.Perewalowa, O.A.Nessmejanow,
Dokl.Akad.Nauk.SSSR 100, 1099 (1955)
G.D.Broadhead u. P.L.Pauson, J.chem.Soc. 1955, 367
- 22) R.A.Benkaser, D.Goggin u. G.Schroll, J.Amer.chem.Soc. 76,
4025, (1954)
- 23) J.F.Helling u. H.Shechter, Chem.and Ind. 1959, 1157
H.Grubert u. K.L.Rinehart, Tetrahedr.Let. Nr. 12, 16
(1959)
- 24) M.D.Rausch, E.O.Fischer u. H.Grubert, Chem.and Ind. 1958, 756
M.D.Rausch, E.O.Fischer u. H.Grubert, J.Amer.chem.Soc. 82,
76 (1960)
- 25) E.O.Fischer u. K.Pleßke, Chem.Ber. 91, 2719 (1958)
F.A.Cotton u. J.R.Leto, Chem.and Ind. 1958, 1368
R.Riemenschneider u. H.G.Kassahn, Chem.Ber. 92, 3208 (1958)
E.O.Fischer u. K.Pleßke, Chem.Ber. 92, 2841 (1959)
R.Riemenschneider u. H.G.Kassahn, Z.Naturforschg 14b,
348 (1959)
- 26) F.Calderazzo, G.Rabaud u. R.Ercoli, Chim. e Ind. 42,
52 (1960)
E.O.Fischer u. K.Pleßke, Chem.Ber. 93, 1006 (1960)
R.Riemenschneider, O.Goehring u. M.Krieger, Mh.Chem. 91,
305 (1960)
- 27) E.O.Fischer u. K.Pleßke, Chem.Ber. im Erscheinen
- 28) G.Bürger, Diplomarbeit, Universität München 1960
- 29) E.O.Fischer u. H.P.Fritz, Z.Naturforschg 12b, 67 (1957)
K.Pleßke, Diss., Universität München 1960
- 30) H.H.Zeiss u. W.Herwig, Ann. 606, 209 (1957)
H.H.Zeiss u. W.Herwig, J.Amer.chem.Soc. 78, 5959 (1956)
- 31) E.W.Abel, A.Sing u. G.Wilkinson, J.chem.Soc. 3097 (1959)
E.Bannister u. G.Wilkinson, Chem. and Ind. 319 (1960)
- 32) E.O.Fischer u. H.P.Kögler, Chem.Ber. 90, 250 (1957)
W.Zapf, Diplomarbeit T.H.München (1956)
H.O.Stahl, Diss. T.H.München (1957)
T.H.Coffild, V.Sandel u. R.D.Clossen, J.Amer.chem.Soc. 79,
5826 (1957)
E.O.Fischer u. R.Böttcher, Chem.Ber. 89, 2397 (1956)
E.O.Fischer u. R.Böttcher, Z.anorg.Chem. 291, 305 (1957)
W.Zapf, Diss. T.H. München (1960)

- 33) R.Ercoli, F.Calderazzo u. E.Mantica, Chim.e Ind. 41, 404 (1959)
R.Riemenschneider, Mh. 90, 658 (1959)
- 34) E.O.Fischer u. S.Schreiner, Chem.Ber. 92, 938 (1959)
- 35) G.Natta, R.Ercoli u. F.Calderazzo, Chim. e Ind. 40, 1003 (1958)
- 36) vgl. dazu: C.Palm, Diss. T.H.München (1959)
- 37) W.Strohmeier u. K.Gerlach, Z.Naturforschg 15b, 622 (1960)
- 38) J.Meisenheimer, Ann. 323, 205 (1902)
- 39) J.F.Bunnet u. R.E.Zahler, Chem.Reviews 49, 273 (1951)
- 40) J.D.Roberts, A.E.Simmons, L.A.Carlsmith u. C.W.Vaughan, 75, 3290 (1953)
- 41) R.Huisgen, Ann. 594, 137 (1955)
R.Huisgen u. J.Sauer, Angew.Chem. 72, 91 (1960)
- 42) R.S.Urner u. F.W.Bergstrom, J.Amer.chem.Soc. 67, 2108 (1945)
- 43) G.Wittig, G.Pieper u. G.Fuhrmann, Ber. 73, 1193 (1940)
- 44) G.Wittig, U.Pockels u. H.Dröge, Ber. 71, 1903 (1938)
- 45) Zeise, Pogg. Ann. 21, 497 (1831)
- 46) J.S.Anderson, J.chem.Soc. 971 (1934)
- 47) J.Smidt, W.Hafner, R.Ira, J.Sedlmeier, R.Sieber,
R.Rüttinger u. H.Kojer, Angew.Chem. 71, 176 (1959)
- 48) M.S.Kharasch u. T.H.Ashford, J.Amer.chem.Soc. 58, 1735 (1936)
- 49) J.Chatt u. L.A.Duncanson, J.chem.Soc. 2939 (1953)
- 50) K.A.Hoffmann u. J.V.Narbutt, Ber. 41, 1625 (1908)
- 51) J.Chatt u. R.G.Wilkins, J.chem.Soc. 2622 (1952)
- 52) K.A.Jensen, Acta Chim. Scand. 7, 866 (1953)
K.A.Jensen, ebenda 7, 868 (1953)
- 53) J.Chatt, L.M.Vallarino u. L.M.Venanzi, J.chem.Soc. 2496 (1957)
J.Chatt, L.M.Vallarino u. L.M.Venanzi, ebenda 3413 (1957), ~~eben-~~
W.O.Jones, J.chem.Soc. 312 (1954) da 4735 (1957)
- 54) E.O.Fischer u. H.P.Fritz, "Compounds of Aromatic Ring Systems and Metals" in "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry" Vol.I, 55 - 115, Editors H.J.Emeleus u. A.G.Sharpe, Academic Press Inc. New York, 1959
- 55) H.J.Dauben u. L.H.Honnen, J.Amer.chem.Soc. 80, 5570 (1958)
- 56) E.O.Fischer u. H.P.Fritz, Z.Phys.Chemie 17, 132 (1958)
- 57) E.W.Abel, M.A.Bennet u. G.Wilkinson, Proc.chem.Soc. 152 (1958)
E.W.Abel, M.A.Bennet, R.Burton u. G.Wilkinson, J.chem.Soc. 4559 (1958)
- 58) E.O.Fischer u. C.Palm, Z.Naturforschg, 14b, 347 (1959)
E.O.Fischer, C.Palm u. H.P.Fritz, Chem.Ber. 92, 2645 (1959)

- 59) vgl. Therald Moeller "Inorganic Chemistry"
J.Wiley and Sons, New York (1952), S.135
- 60) M.A.Bennet u. G.Wilkinson, Chem.and Ind., 1516 (1959)
T.A.Manuel u. F.G.A.Stone, Chem. and Ind., 1349 (1959)
- 61) R.B.King u. F.G.A.Stone, J.Amer.chem.Soc. 81, 5263 (1959)
- 62) E.O.Fischer, P.Kutzel u. H.P.Kögler, Chem.Ber.im Erscheinen
- 63) R.D.Fischer, Chem.Ber. 93, 165 (1960)
- 64) A.C.Cope, A.C.Haven, P.L.Ramp u. E.R.Trumbull,
J.Amer. chem.Soc.74, 4867 (1952)
K.Alder u. H.A.Dortmann, Chem.Ber. 87, 1492 (1954)
- 65) W.Reppe, O.Schlichting, K.Klager u. T.Toepel,
Ann. 560, 1 (1948)
- 66) A.C.Cope, S.W.Fenton u. C.F.Spencer, J.Amer.chem.Soc.
74, 5884 (1952)
A.C.Cope, H.E.Johnson u. J.S.Stephenson, ebenda 78,
5599 (1956)
A.C.Cope, T.A.Liss u. G.W.Wood, Chem.and Ind. 823 (1956)
V.Prelog u. K.Schenker, Helv.Chim. Acta 35, 2044 (1952)
V.Prelog, K.Schenker u. W.Küng, ebenda 36, 471 (1953)
- 67) W.Reppe u. W.J.Schweckendieck, Ann. 560, 104 (1948)
- 68) W.Hübel u. C.Hoogzand, Ber. 93, 103 (1960)
- 69) S.F.A.Kettle u. L.E.Orgel, Proc.chem.Soc. 307 (1959)
- 70) W.Reppe u. H.Vetter, Ann. 582, 133 (1953)
W.Hübel, E.H.Brave, A.Clauss, E.Weiss, U.Krüerke, D.A.Brown,
G.S.D.King u. C.Hoogzand, J.Inorg.Nucl.Chem.9,204 (1959)
- 71) H.W.Sternberg, R.Markby u. J.Wender, J.Amer.chem.Soc.80,
1009 (1958)
- 72) G.N.Schrauzer, Chem.and Ind. 1403 (1958)
G.N.Schrauzer, ebenda 1404 (1958)
- 73) G.N.Schrauzer, J.Amer.chem.Soc. 81, 5307 (1959)
- 74) R.P.Dodge u. V.Schomaker, Nature 186, 798 (1960)
- 75) H.Reihlen, A.Gruhl, G.v.Heßling u. O.Pfrengele, Ann.482,
161 (1930)
- 76) B.F.Hallam u. B.L.Pauson, J.chem.Soc. 642 (1958)
- 77) R.Burton, M.L.Green, E.W.Abel u. G.Wilkinson, Chem.and
Ind. 1592 (1958)
R.Petit, J.Amer.chem.Soc. 81, 1260 (1959)
W.Hübel u. E.Weiss, Chem.and Ind. 703 (1959)
- 78) M.D.Rausch u. G.N.Schrauzer, Chem.and Ind. 957 (1959)
A.Nakamura u. N.Hagihara, Bull.chem.Soc.Jap.32,881 (1959)
F.A.Cotton, J.Amer.chem.Soc. 400 (1960)
T.A.Manuel u. F.G.A.Stone, Proc.chem.Soc.90 (1959)

- 79) T.S.Piper, F.A.Cotton u. G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 165 (1955)
- 80) E.Weiss u. W.Hübel, J.Inorg.Nucl.Chem. 11, 42 (1959)
E.Weiss, R.G.Merenyi u. W.Hübel, Chem.and Ind. 408 (1960)
- 81) K.F.Watterson u. G.Wilkinson, Chem.and Ind. 1358 (1960)
- 82) T.A.Manuel u. F.G.A.Stone, J.Amer.chem.Soc. 82, 366 (1960)
- 83) W.Hieber u. H.Vetter, Z.anorg.u.allg.Chem. 212, 145 (1933)
W.Hieber u. H.Schulten, Z.anorg.u.allg.Chem. 232, 29 (1937)
W.Hieber u. G.Wagner, Z.Naturforschg 13b, 339 (1958)
W.Hieber u. G.Braun, ebenda 14b, 132 (1959)
- 84) E.O.Fischer u. R.Jira, Z.Naturforschg 10b, 355 (1955).
- 85) R.Markby, H.W.Sternberg u. J.F.Wender, Chem.and Ind. 1381 (1959)
- 86) E.O.Fischer u. O.Beckert, Angew.Chem. 70, 744 (1958)
- 87) E.O.Fischer u. C.Palm, Ber. 91, 1725 (1958)
- 88) H.B.Jonassen, R.J.Stearns, J.Kenttämää, D.W.Moore u. A.G.Whittaker, J.Amer.chem.Soc. 80, 2586 (1958)
C.L.Aldridge, H.B.Jonassen u. E.Pulkinen, Chem.and Ind. 374 (1960)
R.F.Heck u. D.S.Breslow, J.Amer.chem.Soc. 82, 750 (1960)
H.C.Dehm, J.C.W.Chien, J.Amer.chem.Soc. 82, 4429 (1960)
- 89) E.O.Fischer u. C.Palm, Z.Naturforschg 14b, 601 (1959)
- 90) R.B.King u. F.G.A.Stone, Chem.and Ind. 231 (1960)
- 91) G.Wilke, Angew.Chem. 72, 581 (1960)
- 92) R.Willstätter, Ann. 317, 204 (1901)
E.P.Kohler, M.Tishler, H.Potter u. H.T.Thompson, J.Amer.chem. Soc. 61, 1059 (1939)
- 93) W.Rellensmann, Diplomarbeit, Universität Marburg 1960
- 94) H.J.Dauben u. L.R.Honnen, J.Amer.chem.Soc. 80, 5570 (1959)
- 95) G.Winkhaus u. G.Wilkinson, Chem.and Ind. 1083 (1960)
- 96) T.H.Coffield, K.G.Jhrmann u. W.Burns, J.Amer.chem.Soc. 92, 4209 (1960)
- 97) G.Winkhaus u. G.Wilkinson, Proc.chem.Soc. 311 (1960)
- 98) E.O.Fischer u. D.Fischer, Angew.Chem., Demnächst im Erscheinen.
- 99) A.Nakamura u. N.Hagihara, Bull.chem.Soc.Jap. 33, 881 (1959)
- 100) E.O.Fischer, W.Hafner u. K.Öfele, Chem.Ber. 92, 3050 (1959)
- 101) W.Kordatzki, Taschenbuch d.prakt. p_H-Messung, Steinicke-Verl., München 1949, 4.Auflage, S.130
- 102) G.Hägg, Die theor.Grundlagen der analyt.Chemie, Birkhäuser-Verlag, Basel 1950, S.58
- 103) K.Fichtel, Diplomarbeit Universität München 1959
- 104) Wissenschaftl.Techn.Werkstätten, Weilheim/Obb., Dr.K.Slevogt

- 105) C.A.Smith "Dielectric Behavior and Structure"
Mc Graw-Hill, London-New York (1955)
- 106) E.A.Guggenheim, Trans.Farad.Soc. 45, 714 (1951)
J.W.Smith, ebenda 46, 394 (1950)
- 107) R.D.Closson, L.R.Buzbee u. G.G.Ecke, J.Amer.chem.Soc. 80,
6167 (1958)

L e b e n s l a u f

Ich, Walter F r ö h l i c h, wurde am 24. Mai 1930 in Fischach bei Augsburg als Sohn des kaufm. Angestellten Johann Fröhlich und seiner Ehefrau Melanie, geb. Hofstetter, geboren. In den Jahren 1936 - 1941 besuchte ich in meinem Heimatort die Volksschule und trat dann in die Oberschule in Dillingen über. In der 7. Klasse wechselte ich in das humanistische Gymnasium St. Stefan in Augsburg über und legte dort im Sommer 1950 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1951 begann ich mein Studium der Chemie an der Universität München. Nach der Diplomchemiker-Hauptprüfung im September 1957 widmete ich mich vom November an für die folgenden drei Jahre der Anfertigung einer Diplom- und Doktor-Arbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr.

E.O.Fischer.

